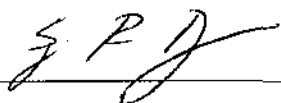


Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado defendida pelo Eng. Frede de Oliveira Carvalho, e aprovada pela Banca Examinadora em 21 de Dezembro de 1994

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'S. P. J.', is positioned above a horizontal line.

Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS**

**FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO SISTEMAS DE PROCESSOS  
QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR DE  
LEITO FLUIDIZADO PARA A PRODUÇÃO DE  
METANOL**

Autor : Frede de Oliveira Carvalho

Orientação : Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani

Tese submetida à Comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Dezembro de 1994

Campinas - SP

UNIVERSIDADE	BC
TÍTULO:	
1. 011/011/1	
2. 011/011/1	
3. 011/011/1	
4. 011/011/1	
5. 011/011/1	
6. 011/011/1	
7. 011/011/1	
8. 011/011/1	
9. 011/011/1	
10. 011/011/1	
11. 011/011/1	
12. 011/011/1	
13. 011/011/1	
14. 011/011/1	
15. 011/011/1	
16. 011/011/1	
17. 011/011/1	
18. 011/011/1	
19. 011/011/1	
20. 011/011/1	
21. 011/011/1	
22. 011/011/1	
23. 011/011/1	
24. 011/011/1	
25. 011/011/1	
26. 011/011/1	
27. 011/011/1	
28. 011/011/1	
29. 011/011/1	
30. 011/011/1	
31. 011/011/1	
32. 011/011/1	
33. 011/011/1	
34. 011/011/1	
35. 011/011/1	
36. 011/011/1	
37. 011/011/1	
38. 011/011/1	
39. 011/011/1	
40. 011/011/1	
41. 011/011/1	
42. 011/011/1	
43. 011/011/1	
44. 011/011/1	
45. 011/011/1	
46. 011/011/1	
47. 011/011/1	
48. 011/011/1	
49. 011/011/1	
50. 011/011/1	
51. 011/011/1	
52. 011/011/1	
53. 011/011/1	
54. 011/011/1	
55. 011/011/1	
56. 011/011/1	
57. 011/011/1	
58. 011/011/1	
59. 011/011/1	
60. 011/011/1	
61. 011/011/1	
62. 011/011/1	
63. 011/011/1	
64. 011/011/1	
65. 011/011/1	
66. 011/011/1	
67. 011/011/1	
68. 011/011/1	
69. 011/011/1	
70. 011/011/1	
71. 011/011/1	
72. 011/011/1	
73. 011/011/1	
74. 011/011/1	
75. 011/011/1	
76. 011/011/1	
77. 011/011/1	
78. 011/011/1	
79. 011/011/1	
80. 011/011/1	
81. 011/011/1	
82. 011/011/1	
83. 011/011/1	
84. 011/011/1	
85. 011/011/1	
86. 011/011/1	
87. 011/011/1	
88. 011/011/1	
89. 011/011/1	
90. 011/011/1	
91. 011/011/1	
92. 011/011/1	
93. 011/011/1	
94. 011/011/1	
95. 011/011/1	
96. 011/011/1	
97. 011/011/1	
98. 011/011/1	
99. 011/011/1	
100. 011/011/1	

CM-00071956-9

FICHA CATALOGRAFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

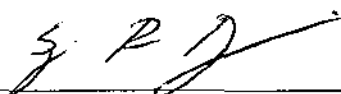
Carvalho, Frede de Oliveira  
(253m) Modelagem e simulacao de um reator de leito fluidizado para a  
producao de metanol / Frede de Oliveira Carvalho. - - Campinas,  
SP : [s.n.], 1994.

Orientador: Sergio Persio Ravagnani.

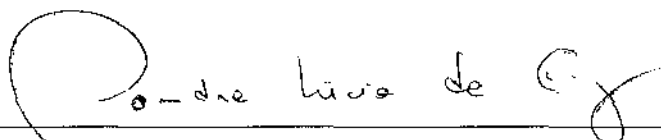
Dissertacao (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas.  
Faculdade de Engenharia Quimica.

1. Modelagem. 2. Simulacao (Computadores). 3. Reatores  
fluidizados. 4. Metanol. I. Ravagnani, Sergio Persio.  
II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia  
Quimica. III. Titulo.

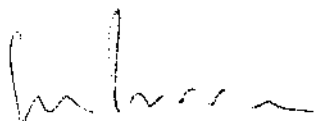
Tese aprovada em 21 de Dezembro de 1994 pela Banca Examinadora  
constituída pelos Professores Doutores :



Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani - Orientador



Prof Dr. Sandra Lúcia da Cruz



Prof. Dr. João Alexandre Ferreira da Rocha Pereira

## ÍNDICE

NOMENCLATURA	iv
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 INTRODUÇÃO	3
2.2 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO METANOL	3
2.3 CINÉTICA DA REAÇÃO DA SÍNTESE DE METANOL	5
2.4 ALTERNATIVAS PARA O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METANOL	6
2.5 FLUIDIZAÇÃO GÁS - SÓLIDO	8
2.5.1 Regimes de Fluidização Gás-Sólidos	8
2.5.2 Fluidização Agregativa e as Propriedades da Partícula	10
2.5.3 Fluidização a Alta Pressão	12
2.6 MODELAGEM DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO EM REGIME BORBULHANTE	13
3 MODELAGEM DO REATOR	18
3.1 INTRODUÇÃO	18
3.2 MODELO DUAS FASES PARA O REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	18
3.3 HIPÓTESES PARA O MODELO DE DUAS FASES	18
3.4 BALAÇOS DE MASSA E ENERGIA PARA O REATOR	19
3.4.1 Fase Diluída ou Fase de Bolhas	20
3.4.2 Fase Densa	21
3.5 EQUAÇÕES E RELAÇÕES FLUIDODINÂMICAS	22
3.5.1 Velocidade Superficial do Gás nas Condições de Mínima Fluidização ( $U_{mf}$ )	22
3.5.2 Porosidade do Leito na Condição de Mínima Fluidização ( $\epsilon_{mf}$ )	25
3.5.3 Altura do Leito na Condição de Mínima Fluidização ( $H_{mf}$ )	25
3.5.4 Fluxo Volumétrico do Gás	27

3.5.5 Coeficiente de Transferência de Massa e Calor Entre as Fases de Bolhas e Densa	28
3.5.6 Expansão do Leito Fluidizado (H)	33
3.5.7 Determinação do Diâmetro Equivalente e Velocidade Ascendente Medias das Bolhas no Leito	37
3.6 Equacionamento do Balanço de Massa e Energia	38
3.6.1 Balanço de Massa	38
3.6.2 Balanço de Energia	39
3.7 RESOLUÇÃO DO MODELO DE DUAS FASES	40
3.8 MODELO DO REATOR DE MISTURA PERFEITA (CSTR)	41
3.8.1 Introdução	41
3.8.2 Hipóteses Consideradas no Modelo do Reator Mistura Perfeita	41
3.8.3 Balanço de Massa	41
3.8.4 Balanço de Energia	42
3.9 RESOLUÇÃO DO MODELO DE MISTURA PERFEITA (CSTR)	43
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	44
4.1 INTRODUÇÃO	44
4.2 ALGORITMO DA SOLUÇÃO NUMÉRICA PARA OS MODELOS	44
4.2.1 Modelo de Duas Fases	44
4.2.2 Dificuldades Numéricas	45
4.3 RESULTADO TÍPICO DA SIMULAÇÃO	46
4.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS	53
4.4.1 Variação da Temperatura de Alimentação da Mistura Gasosa (TF)	53
4.4.2 Variação do Diâmetro da Partícula	55
4.4.3 Variação no Diâmetro da Bolha ( $d_b$ )	57
4.5 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROJETO	57
4.5.1 Diâmetro do Conversor	57
4.6 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE TODOS OS REATORES	60
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	72

APÊNCIDE A - SELEÇÃO E DIMENSIONAMENTO DO DISTRIBUIDOR DE GÁS PARA O REATOR DE LEITO FLUIDIZADO	74
APÊNDICE B - ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS	78
• Entalpia de reação	78
• Fator de Compressibilidade	79
• Coeficiente de Fugacidade	80
• Massa Molecular da Mistura Gasosa	81
• Massa Especifica da Mistura Gasosa	81
• Capacidade Calorífica	81
• Difusividade	82
• Viscosidade	82
• Condutividade Térmica	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é de investigar a viabilidade técnica da utilização da tecnologia de leito fluidizado em regime borbulhante aplicada à produção de metanol a partir do gás de síntese. Para tanto, foi modelado, dimensionado e simulado um reator de leito fluidizado em regime borbulhante (hipotético), com a mesma massa de catalisador, mesma cinética e iguais condições operacionais utilizadas na modelagem de um reator de leito fixo, tomado como referência para comparação de desempenho entre as duas tecnologia, aplicadas ao referido processo.

A operação do reator de leito fluidizado em regime borbulhante implica na existência de duas fases distintas no leito o que justifica a utilização do modelo de duas fases onde a fase densa ou emulsão é considerada em mistura perfeita e a fase de bolhas é considerada em regime empistonado.

Será ainda verificada a utilização da aproximação de mistura perfeita quando aplicada neste tipo de reator.

A taxa de produção de metanol, a partir do gás de síntese, utilizando-se a tecnologia de leito fluidizado em regime borbulhante, com o modelo de duas fases, mostrou ser 24,8 % superior à produção obtida quando se utiliza a tecnologia de leito fixo, demonstrando que a utilização do leito fluidizado mostrou ser vantajosa, com um aumento significativo de produção.

Para o sistema utilizado, observou-se que os resultados obtidos na simulação do modelo de mistura perfeita forneceram uma aproximação razoável, apresentando um erro relativo de 1,77% em relação ao modelo de duas fases.



Aos meus amigos e a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Sergio Persio Ravagnani, pela orientação.

Ao DESQ pelo uso de suas instalações.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Aos colegas e funcionários da UNICAMP.

Àqueles que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

À minha Família, pelo apoio.

## NOMENCLATURA

$A_b$  = Área da seção transversal da fase de bolhas,  $\text{cm}^2$

$A_o$  = Área de distribuidor por orifício,  $\text{cm}^2$

$Ar$  = Número de arquimedes

$A_t$  = Área de seção transversal do leito,  $\text{cm}^2$

$C_b$  = Concentração na fase bolhas,  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$C_d$  = Concentração na fase densa,  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$C_{bn}$  = Concentração na fase (bolhas + nuvem),  $\text{mol}/\text{cm}^3$

$C_{pg}$  = Capacidade calorífica massica da mistura gasosa,  $\text{cal}/\text{g K}$

$C_{pj}$  = Capacidade calorífica molar de reagentes e produtos  $j$ ,  $\text{cal}/\text{gmol K}$

$D$  = Diâmetro do reator,  $\text{cm}$

$D_{ij}$  = Difusividade binária

$D_{jm}$  = Difusividade do componente  $j$  na mistura gasosa,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$d_b$  = Diâmetros da bolha,  $\text{cm}$

$d_{eq}$  = Diâmetro equivalente da bolha  $(= (6 V_b/\pi)^{1/3})$ ,  $\text{cm}$

$\bar{d}_{eq}$  = Diâmetro equivalente médio da bolha,  $\text{cm}$

$d_{eq,m}$  = Diâmetro máximo equivalente da bolha atingido através da coalescência,  $\text{cm}$

$d_{eq,o}$  = Diâmetro equivalente inicial de bolha,  $\text{cm}$

$d_p$  = Diâmetro da partícula,  $\text{cm}$

$f_j$  = Fugacidade do gás do componente  $j$ ,  $\text{atm}$

$g$  = Aceleração da gravidade,  $\text{cm}/\text{s}$

$H$  = Altura do leito expandido,  $\text{cm}$

$H_D$  = Altura da fase densa no leito fluidizado,  $\text{cm}$

$H_{mf}$  = Altura do leito nas condições de mínima fluidização, cm

$(H_{bd})_{jb}$  = Coeficiente de transferência de calor entre as fases de bolhas e densa baseado no volume das bolhas,  $J/(cm^3 s K)$

$K_1, K_2, K_3$  = Constante de equilíbrio das reações 1-3 respectivamente

$k_1, k_2, k_3$  = Constantes das taxas das reações 1-3 respectivamente

$K_{CO_2}$  = Constante de equilíbrio de adsorção do Dióxido de carbono

$K_{H_2O}$  = Constante de equilíbrio de adsorção da Água

$\bar{K}$  = Permeabilidade do leito poroso

$k_{bn}$  = Taxa de transferência de gás entre a bolha e a nuvem por unidade de volume de bolha,  $s^{-1}$

$k_{bd}$  = Taxa de transferência de gás entre a bolha e a fase densa por unidade de volume de bolha,  $s^{-1}$

$k_{bn}$  = Taxa transferência de massa entre a bolha e a nuvem,  $s^{-1}$

$k_{nd}$  = Taxa transferência de massa entre a nuvem e a fase densa,  $s^{-1}$

$k_{gn}$  = Taxa transferência de massa entre a bolha, nuvem e a fase densa,  $s^{-1}$

$(K_{bd})_{jb}$  = Coeficiente de transferência de massa entre as fases de bolhas e densa baseado no volume das bolhas,  $s^{-1}$

$N$  = Número de orifícios por unidade de área da seção transversal do leito

$N_j$  = Vazão molar do componente  $j$  que deixa o reator,  $Kmol/s$

$N_{jb}$  = Vazão molar do componente  $j$  na fase de bolhas,  $Kmol/s$

$N_{jbf}$  = Vazão molar do componente  $j$  na alimentação da fase de bolhas,  $Kmol/s$

$N_{jF}$  = Vazão molar do componente  $j$  na alimentação nova para o reator de leito fluidizado,  $Kmol/s$

$N_{jdf}$  = Taxa de vazão molar do componente  $j$  na entrada da fase densa,  $Kmol/s$

$P$  = Pressão no reator, atm

$Q_F$  = Vazão total volumétrica da alimentação,  $cm^3/s$

$Q_b$  = Vazão volumétrica do gás na fase de bolhas,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$Q_E$  = Vazão volumétrica do gás de alimentação para o modelo de mistura perfeita,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$Q_d$  = Vazão volumétrica do gás na saída da fase densa,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$Q_{dF}$  = Vazão volumétrica do gás na entrada da fase densa,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$Q_s$  = Vazão volumétrica do gás de saída para o modelo da fase,  $\text{cm}^3/\text{s}$

$q_t$  = Fluxo convectivo de gás através da bolha no sentido fundo-topo da bolha,  $\text{cm}^2/\text{s}$

$R$  = Constante universal dos gases,  $\text{atm cm}^3 / \text{gmol K}$

$r_i$  = Equação da taxa por unidade de volume de catalisador,  $\text{mol}/\text{cm}^3\text{h}$

$S_{bn}$  = Área superficial da nuvem,  $\text{cm}^2$

$S_{bd}$  = Área superficial entre as fases de bolhas e densa,  $\text{cm}^2$

$S_b$  = Área superficial da bolha,  $\text{cm}^2$

$T$  = Temperatura de operação para o modelo de mistura perfeita, K

$T_b$  = Temperatura da fase de bolhas, K

$T_d$  = Temperatura da fase densa, K

$T_F$  = Temperatura da alimentação do gás, K

$U_o$  = Velocidade superficial do gás de alimentação,  $\text{cm}/\text{s}$

$U_A$  = Velocidade ascendente de uma bolha isolada no leito,  $\text{cm}/\text{s}$

$U_{Az}$  = Velocidade ascendente de uma bolha isolada no leito correspondente a altura (z),  $\text{cm}/\text{s}$

$U_b$  = Velocidade ascendente de uma bolha no leito borbulhante,  $\text{cm}/\text{s}$

$\overline{U_b}$  = Velocidade ascendente média de uma bolha no leito borbulhante correspondente a  $d_{eq}$ ,  $\text{cm}/\text{s}$

$U_{bz}$  = Velocidade ascendente de uma bolha no leito borbulhante correspondente a altura (z),  $\text{cm}/\text{s}$

$U_{mf}$  = Velocidade superficial do gás na alimentação nas condição de mínima fluidização, cm/s

$U_R$  = velocidade média do gás no tubo condutor do distribuidor, cm/s

$U_w$  = Velocidade da mistura gasosa na caixa distribuidora de gás, cm/s

$V$  = Volume do leito,  $\text{cm}^3$

$V_b$  = Volume da bolha,  $\text{cm}^3$

$V_{bn}$  = Volume do gás na bolha e nuvem,  $\text{cm}^3$

$v$  = Volume do gás,  $\text{cm}^3$

$y_j$  = Fração molar do gás do componente j

$w$  = Peso das partículas no leito, Kgf

$z$  = Distância acima do distribuidor ao longo da altura do leito, cm

#### Letras Gregas

$\alpha_{ij}$  = Coeficientes estequiométricos

$\delta$  = Parâmetro para o potencial de Stockmayer

$\varepsilon$  = Porosidade da fase densa

$\varepsilon_b$  = Fração total do leito ocupado pelas bolhas

$\varepsilon_{bz}$  = Fração total do leito ocupado pelas bolhas correspondente à altura (z)

$\varepsilon_i$  = Constante de energia potencial, K

$(\varepsilon_i / \kappa)$  = Parâmetro energético do potencial Lennard & Jones

$\varepsilon_{mf}$  = Porosidade do leito para as condições de mínima fluidização

$\phi$  = Esfericidade da partícula de catalisador

$\varphi_i$  = Coeficiente de fugacidade

$\kappa$  = Constante de Boltzmann

$\lambda_g$  = Condutividade térmica, cal / cm s

$\mu$  = Viscosidade, g/(cm s)

$\pi$  = 3,141592

$\rho_f$  = Massa específica de um fluido, g/cm<sup>3</sup>

$\rho_g$  = Massa específica da mistura gasosa, g/cm<sup>3</sup>

$\rho_p = \rho_s$  Massa específica das partículas, g/cm<sup>3</sup>

$\sigma$  = Diâmetro característico do potencial de Lennard & Jones

$\Omega$  = Integral de colisão para o potencial de Lennard & Jones

$\Delta H_{ri}$  = Variação de entalpia de reação, kcal / kmol K

$\Delta H_p$  = Variação da entalpia dos produtos da reação do estado padrão a 298 K para a temperatura desejada, kcal / kmol K

$\Delta H_R$  = Variação da entalpia no resfriamento da massa reagente da temperatura desejada kcal / kmol K

$\Delta P_d$  = Queda de pressão através do distribuidor de gás, N/cm<sup>2</sup>

$\Delta P_b$  = Queda de pressão através do leito, N/cm<sup>2</sup>

$\Delta P/L$  = Gradiente de pressão no leito

$\Delta Z$  = Incremento vertical, cm

## CAPÍTULO 1

### 1. INTRODUÇÃO

Diante do aumento na capacidade de processamento numérico dos computadores alcançado nas últimas décadas, a modelagem e simulação de processos tem podido demonstrar sua grande capacidade como ferramenta no projeto, controle, análise e otimização de plantas químicas.

Usualmente, a análise de processos químicos envolve a modelagem matemática. Para um mesmo sistema, podem existir vários tipos de modelos, cada um adequado para solução de um determinado tipo de problema. O grau de detalhe requerido na construção destes depende do problema a ser resolvido, assim como dos dados disponíveis.

Uma descrição muito precisa de um sistema de processos químicos certamente vai fornecer um complexo conjunto de equações e, antes de se tentar sua solução, deve-se fazer uso de uma análise criteriosa para reduzir o número de equações necessárias, adequando-as ao conjunto de dados disponíveis e ao objetivo que se deseja atingir.

As simulações matemáticas podem ser feitas tanto no estado estacionário como no transiente do processo. Normalmente, as simulações no estado estacionário são utilizadas no projeto das unidades e na determinação das condições ótimas de operação; já as simulações no estado transiente são realizadas de forma a permitir a visualização das partidas e/ou paradas dos processos, como também da verificação dos esquemas de controle a fim de garantir a qualidade dos produtos desejados.

O metanol, também conhecido como álcool de madeira, foi a princípio obtido pela destilação desta. Hoje, porém, sua produção atual é na maior parte obtida sinteticamente a partir do hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono.

A produção anual de metanol atualmente supera as  $3,6 \times 10^6$  toneladas. Esta taxa de produção tem justificado os esforços contínuos na otimização do processo de sua obtenção a partir do gás de síntese.

Em reações de produção do metanol, realizadas industrialmente em reatores de leito fixo, não se costuma obter conversões muito altas. Isto é devido às limitações



do equilíbrio termodinâmico, à reversibilidade das reações envolvidas e às limitações difusionais impostas pela dimensão relativamente grande das partículas de catalisador.

Recentemente tem havido grande interesse na exploração da viabilidade técnica e econômica da utilização de outros tipos reatores em alternativa ao reator de leito fixo, atualmente utilizado na produção de metanol.

O objetivo deste trabalho é investigar a viabilidade técnica da utilização da tecnologia de leito fluidizado em regime borbulhante aplicada à produção de metanol a partir do gás de síntese. Para isto, será utilizada a modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado em regime borbulhante considerando a mesma massa de catalisador, mesma cinética e iguais condições operacionais utilizadas na modelagem de um reator de leito fixo, tomado como referência para comparação de desempenho entre as duas tecnologia, aplicadas ao referido processo.

Desta forma, no presente trabalho é desenvolvido um modelo matemático para a simulação de um reator de leito fluidizado borbulhante em regime estacionário, tendo como base o modelo de duas fases e também a aproximação deste para o do reator de mistura perfeita. Esta ultima hipótese é levada em consideração devido aos efeitos da interação entre as bolhas provocarem uma elevação na taxa de transferência de massa e calor entre as fases, podendo tornar desprezível a diferença de concentração dos reagentes e produtos entre estas.

Posto este objetivo, no Capítulo 2 é apresentada breve revisão bibliográfica dos métodos existentes para a modelagem do reator de leito fluidizado em regime borbulhante, assim como conceitos gerais sobre a fluidização gás-sólido, abordando-se aspectos com relação aos efeitos de propriedades das partículas e pressão de operação. Ainda serão tratados aspectos gerais da produção industrial atual para o metanol a partir do gás de síntese, assim como a cinética e equações para as taxas das reações envolvidas.

São apresentadas, no Capítulo 3, a descrição dos modelos aplicados à simulação do reator de leito fluidizado e as correlações e equações referentes a fluidodinâmica de fluidização.

Finalmente, no Capítulo 4 e 5 são apresentadas as conclusões obtidas no decorrer deste trabalho, além de algumas sugestões de trabalhos a serem realizados futuramente, de modo a dar continuidade à aplicação da tecnologia de leito fluidizado neste processo e em outros que apresentem as mesmas características.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1 INTRODUÇÃO

No presente capítulo, apresenta-se uma breve revisão dos modelos existentes na literatura para a simulação do reator de leito fluidizado em regime borbulhante. Discutem-se também os aspectos gerais do processo de fluidização gás-sólido e sua aplicação à produção de metanol a partir do gás de síntese.

Na primeira parte da revisão, são abordados o processo industrial utilizado atualmente na produção de metanol a partir do gás de síntese e as equações para as taxas das reações envolvidas; na segunda, as possíveis alternativas a este processo descritas na literatura; na terceira, discutem-se os conceitos gerais sobre fluidização gás-sólido e os efeitos das propriedades da partícula e pressão de operação sobre esta; finalmente, na quarta parte, é discutida a modelagem do reator de leito fluidizado borbulhante.

#### 2.2 PRODUÇÃO INDUSTRIAL DO METANOL

A produção industrial do metanol foi pela primeira vez realizada pela B.A.S.F (1923), utilizando catalisadores a base de  $\text{ZnO/Gr}_2\text{O}_3$ . Esses catalisadores são ativos à temperatura de 593 a 653 K, exigindo que o processo de síntese tenha lugar a pressões da ordem de 340 atm.

Atribui-se a M. Patarte a descoberta de catalisadores ativos à base de cobre, possibilitando o surgimento de processos com pressões de 150 a 200 atm e temperaturas de 573 a 673 K (Klier, 1982).

Por volta de 1960, sob a liderança da ICI (Imperial Chemical Industries), logo seguida por outras companhias, foram desenvolvidos os processos de síntese de metanol

à baixa pressão (50 a 100 atm), utilizando-se o catalisador ternário cobre-óxido de zinco-alumina.

Em comparação com os processos anteriores de alta pressão, que tipicamente operavam a 300-350 atm e 623 K, os processos a baixa pressão trouxeram enorme vantagem econômica e operacional, a ponto de, após 1967, praticamente todas as instalações industriais de produção de metanol passarem a operar a baixa pressão (Bowke, 1983). Um fluxograma simplificado deste processo é apresentado na Figura 2.1.

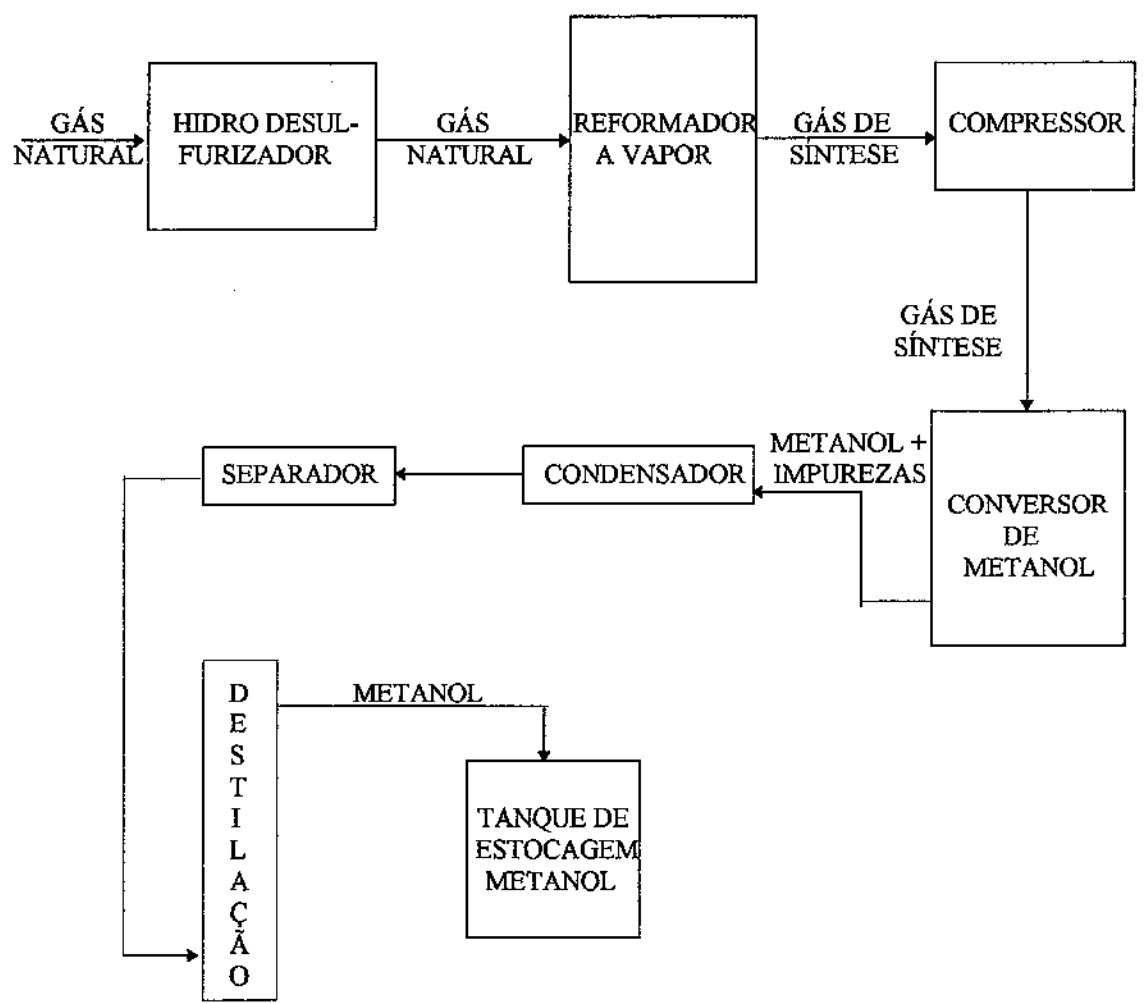


Figura 2.1 Fluxograma simplificado do processo (ICI) para produção do metanol

A partir do hidrosulfurizador, o gás natural passa por um reformador a vapor para conversão em monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio.

O gás de síntese que alimenta o conversor tem composição de cerca de 10% de CO com pequena porcentagem de CO<sub>2</sub>, sendo o restante constituído de H<sub>2</sub>.

## 2.3 CINÉTICA DA REAÇÃO DA SÍNTESE DE METANOL

Vários trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de determinar a cinética de formação do metanol sintetizado da reação do monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio sobre catalisadores a base de cobre e zinco. Nestes trabalhos, há uma divergência a respeito do papel do dióxido de carbono no mecanismo de reação. Shah e Stillman e Villa e outros, citados por Takagawa e Ohsugi (1987), afirmam que duas reações principais contribuem para a síntese do metanol com o dióxido de carbono, atuando unicamente como fonte de monóxido de carbono.



Outros autores, como, por exemplo, Ogino e outros, Kagan e outros, Rozovskii e outros, também citados por Takagawa e Ohsugi (1987), consideram a possibilidade da produção de metanol diretamente do dióxido de carbono.



Finalmente, Takagawa e Ohsugi (1987) concluíram que realmente a reação (2.3) tem lugar sob determinadas condições em adição às reações (2.1) e (2.2) e obtiveram equações empíricas para a taxa de reação da síntese de metanol a partir do CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> com catalisador de cobre-zinco Equações 2.4 a 2.14, considerando as três 3 reações, nas condições de 483-573 K e 10-80 atm e nas composições do gás de alimentação de H<sub>2</sub>/CO 2,7-720, H<sub>2</sub>/CO 4,3-120, CO<sub>2</sub>/CO 0,05-180 (em moles).

$$r_1 = k_1 \cdot (f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}^2)^b \cdot \{1 - (f_{\text{CH}_3\text{OH}}/K_1 \cdot f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}^2)^c\} / (1 + K_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{CO}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.4)$$

$$r_2 = k_2 \cdot f_{\text{H}_2} \cdot (1 - f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} / K_2 \cdot f_{\text{CO}} \cdot f_{\text{H}_2}) \quad (2.5)$$

$$r_3 = k_3 \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot (1 - f_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}} / K_3 \cdot f_{\text{CO}_2} \cdot f_{\text{H}_2}) / (1 + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2.6)$$

Onde:  $a = 2,5$ ,  $b = 0,35$ ,  $c = 0,8$  e a fugacidade é dada em atm.

$$k_1 = 1,03 \times 10^7 \exp(-16600/RT) \quad (2.7)$$

$$k_2 = 1,2 \times 10^{12} \exp(-28800/RT) \quad (2.8)$$

$$k_3 = 2,33 \times 10^7 \exp(-1500/RT) \quad (2.9)$$

$$K_{CO_2} = 1,86 \times 10^{-9} \exp(18100/RT) \quad (2.10)$$

$$K_{H_2O} = 1,06 \times 10^{-7} \exp(16700/RT) \quad (2.11)$$

A temperatura é dada em K. As constantes de equilíbrio  $K_1$  e  $K_3$  foram obtidas como função da temperatura por Klier e outros. (1982) :

$$K_1 = \frac{3.27 \times 10^{-13} \exp(11678 / T)}{1 - (1.95 \times 10^{-4} \exp(1703 / T))p} \quad (2.12)$$

$$K_3 = \frac{[3.826 \times 10^{-11} \exp(6851 / T)]}{[1 - (1.95 \times 10^{-4} (\exp(1703 / T))p(1 - (4.24 \times 10^{-4} (\exp(1107 / T))p)))]} \quad (2.13)$$

$K_2$  é obtido de  $K_1$  e  $K_3$  pelas relações de equilíbrio químico.

$$K_2 = K_3 / K_1 \quad (2.14)$$

## 2.4 ALTERNATIVAS PARA O PROCESSO DE PRODUÇÃO DE METANOL

Conforme Wagialla e Elnahaie (1991), os esforços nas atividades de pesquisa visando o aumento de produção do metanol têm sido voltados para a obtenção de catalisadores mais ativos, para o aperfeiçoamento da configuração atual do reator de leito fixo e para a investigação da viabilidade técnica e econômica do uso de outros tipos de tecnologias.

Três tecnologias são descritas na literatura como alternativas à produção de metanol a partir do gás de síntese realizada em reatores de leito fixo.

A primeira tecnologia, apresentada por Öztürk e outros (1988), envolve a síntese do metanol em fase líquida realizada num reator de leito de lama. Esta proporciona a implementação de um fácil controle de temperatura e a existência de uma baixa resistência difusional nos poros do catalisador.

Estes autores realizaram um estudo desta hipótese através da comparação dos resultados obtidos nas modelagens e simulações do reator de leito fixo (utilizando um modelo heterogêneo unidimensional) e do reator de leito de lama (utilizando um modelo em regime empistonado para a fase gás e o modelo de dispersão axial para a fase lama). Para cada tipo de reator foram verificados os efeitos da variação de parâmetros operacionais ( temperatura, pressão) e parâmetros de projeto (diâmetro e altura do reator). A simulação dos modelos para os reatores foi realizada utilizando a mesma expressão da taxa da reação e idêntica composição de alimentação da mistura gasosa.

O estudo permitiu concluir que tanto o reator de leito fixo quanto o reator de leito de lama podem fornecer desempenho comparável quando apropriadas condições operacionais são utilizadas para ambos.

A segunda tecnologia envolve a produção de metanol realizada num reator de gotejamento gás sólido GSTR (Westerterp e Kuczynski, 1987). Este tipo de configuração, para o reator, proporciona o deslocamento das reações catalíticas reversíveis, na direção favorável a formação de produto, através da remoção deste do meio reacional.

O estudo realizado por estes autores é baseado no desenvolvimento de um modelo unidimensional para o reator, no estado estacionário, verificando a influência dos parâmetros do processo no seu desempenho. Eles concluíram que este tipo de reator, apesar de apresentar vantagem na aplicação a reações reversíveis, mantém em sua configuração o inconveniente das limitações difusionais.

A terceira tecnologia envolve a utilização do leito fluidizado em regime borbulhante. Wagialla e Elnashaie (1991) consideram que sua utilização proporciona diminuição na resistência difusional nos poros do catalisador, uma vez que o diâmetro das partículas utilizadas pode chegar a 0,01 cm, enquanto no reator de leito fixo as partículas são da ordem de 0,6 a 1,2 cm. Estes autores consideram que esta tecnologia proporciona redução nas limitações impostas devido à reversibilidade nas reações químicas envolvidas, através da remoção de produtos do meio reacional, uma vez que, no regime de leito fluidizado borbulhante, ocorre a existência de duas fases e a maioria

das reações catalíticas se processa na fase que contém a maior parte das partículas de catalisador. Este fato proporciona um gradiente de concentração dos produtos e reagentes entre as fases.

Eles realizaram um estudo teórico através da modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado em regime borbulhante, considerando a mesma massa de catalisador, a mesma equação da taxa para as reações envolvidas e idênticas condições operacionais utilizadas por Yahia e outros, citados por Wagialla e Elnashaie (1991), na modelagem e simulação de um reator de leito fixo, que atualmente é utilizado na produção de metanol a partir do gás de síntese.

Chegaram à conclusão que o reator de leito fluidizado borbulhante apresenta melhor desempenho que o de leito fixo. No entanto, omitiram a descrição dos procedimentos realizados e hipóteses admitidas em etapas determinantes na construção do modelo, como por exemplo, na estimativa do efetivo diâmetro das bolhas no leito e do dimensionamento do mesmo a partir dos parâmetros referentes ao reator de leito fixo.

## **2.5 FLUIDIZAÇÃO GÁS - SÓLIDO**

### **2.5.1 Regimes de Fluidização Gás-Sólidos**

A fluidização é a suspensão de uma massa (leito) de partículas sólidas "finas" por um fluido. A depender da natureza deste fluido introduz-se uma marcante diferença na forma física da fluidização gerando um comportamento distinto entre o leito fluidizado por um líquido (fluidização particulada) e o leito fluidizado por um gás (fluidização agregativa).

Na fluidização particulada, o leito, através de um incremento na velocidade do fluido, se expande uniformemente, enquanto que, na fluidização agregativa, quando isto acontece, o gás começa a borbulhar através dos sólidos em forma semelhante ao escoamento de um gás num líquido, atingindo um nível e fluxo em respostas ao gradiente de pressão.

Se um leito de partículas sólidas for exposto a um fluxo de gás crescente no sentido ascendente, a queda de pressão aumenta proporcionalmente a esse fluxo. Chega-se a um ponto em que a queda de pressão é suficiente para que haja o equilíbrio com o

peso do leito de partículas. A velocidade na qual ocorre este fenômeno é chamada de velocidade de mínima fluidização,  $U_{mf}$ ; neste ponto, a porosidade no leito  $\epsilon$  (razão entre o a diferença do volume do leito e o de partícula, sobre o volume do leito) é definida como a porosidade do leito na condição de mínima fluidização  $\epsilon_{mf}$ .

Se a velocidade superficial do gás  $U_0$  for ainda maior, bolhas aparecem no leito; a velocidade em que esse fato ocorre é definida como velocidade de mínimo borbulhamento  $U_{mb}$ . Com acréscimo maior ainda da velocidade superficial do gás, as bolhas ocupam mais e mais o leito, caracterizando o leito fluidizado borbulhante. Este regime é caracterizado pela existência de uma mistura gás-sólido, que fornece altas taxas de transferência de calor do gás para partícula, favorecendo a existência de um sistema isotérmico com boa transferência de massa. Observa-se neste regime a formação de duas fases, uma conhecida como fase densa ou emulsão, constituída de gás e partículas, e outra descontínua, conhecida como fase de bolhas ou diluída Figura 2.1.

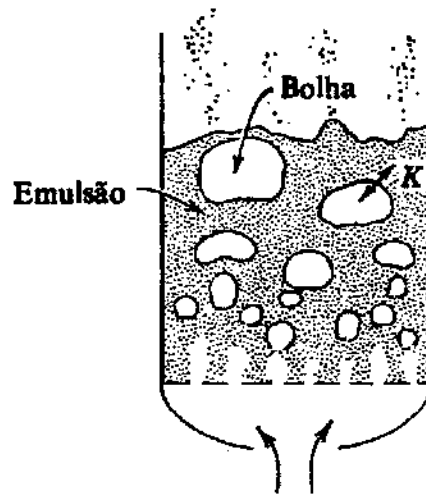


Figura 2.1 Reator de leito fluidizado

A partir de determinada velocidade superficial do gás, assim como dos valores para o diâmetro e massa específica da partícula, massa específica e viscosidade da mistura gasosa de alimentação, ocorre grande aumento na intensidade de borbulhento, do diâmetro das bolhas e da agitação no leito, passando-se gradualmente a uma condição denominada de fluidização turbulenta, caracterizada pelo rompimento das bolhas maiores e grandes oscilações de pressão.



Até este ponto, não há influência da vazão de sólidos sobre as condições de escoamento no leito; isto é, dados um sólido ( $\rho_p$ ,  $d_p$ ) e um fluido ( $\rho_g$ ,  $\mu$ ) as condições de fluidização estão definidas por  $U_0$ .

A partir do regime borbulhante, o aumento de  $U_0$  causa um aumento brusco na taxa de arraste de sólidos no leito, o sistema sofre expansão pronunciada, passando a ocupar todo volume do tubo de escoamento. Nesta condição,  $U_0$  é suficientemente alta para arrastar o sólido para fora do tubo e a massa específica da suspensão só se mantém constante se houver alimentação de sólidos ao reator na mesma taxa em que estes são arrastados, o que define o leito fluidizado circulante.

Para uma dada vazão de alimentação de sólidos, o aumento subsequente de  $U_0$  faz diminuir gradativamente a massa específica da suspensão gás-sólido, até que a recirculação interna de sólidos, intensa no regime de leito fluidizado circulante, cessa completamente e as partículas passam a ser transportadas num escoamento uniforme, conhecido como transporte em fase diluída. Os vários tipos de contato gás-sólido são representados na Figura 2.2.

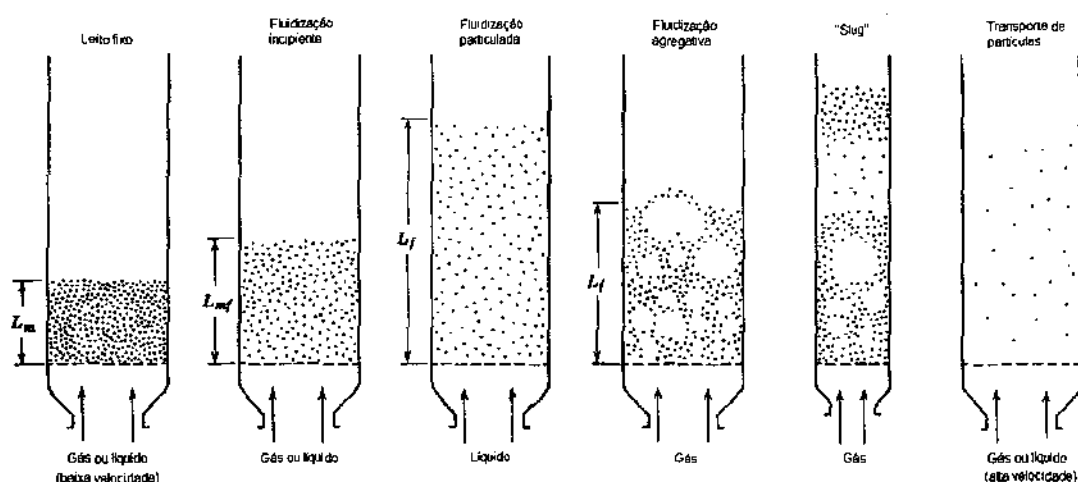


Figura 2.2 Tipos de contatos gás-sólidos

### 2.5.2 Fluidização Agregativa e as Propriedades da Partícula

Em 1973, Geldart classificou as partículas utilizadas na fluidização gasosa em quatro categorias A, B, C, e D. Esta classificação foi baseada na influência das

propriedades da partícula (massa específica e dimensão) nas características da fluidização.

O grupo A é caracterizado de partículas de diâmetro da ordem de 0,003-0,015 cm e massa específicas menores que 1,5 g/cm<sup>3</sup>. As propriedades coesivas dessas partículas provocam leve expansão do leito quando a velocidade superficial do gás ultrapassa a velocidade de mínima fluidização, sem a ocorrência de imediata formação de bolhas.

$$\frac{U_{mb}}{U_{mf}} > 1 \quad (2.15)$$

O grupo B é constituído de partículas de diâmetro de 0,015 - 0,05 cm e massa específica da ordem de 1,5 - 4,0 g/cm<sup>3</sup>. Essas partículas não apresentam propriedades coesivas e qualquer excesso na velocidade superficial do gás acima da necessária à condição de mínima fluidização aparece no leito em forma de bolhas.

$$\frac{U_{mb}}{U_{mf}} = 1 \quad (2.16)$$

Esta classe de partículas também favorece o crescimento excessivo das bolhas no leito.

O grupo C é constituído de partículas de diâmetro menor que 0,002 cm e de difícil fluidização.

O grupo D é constituído de partículas grandes, maiores de 0,05 cm. Este tipo de partícula favorece a formação de um leito de jorro, quando a velocidade superficial do gás excede a velocidade de mínima fluidização.

A classificação de Geldart (1983) pode ser representada segundo o diagrama da Figura 2.3.

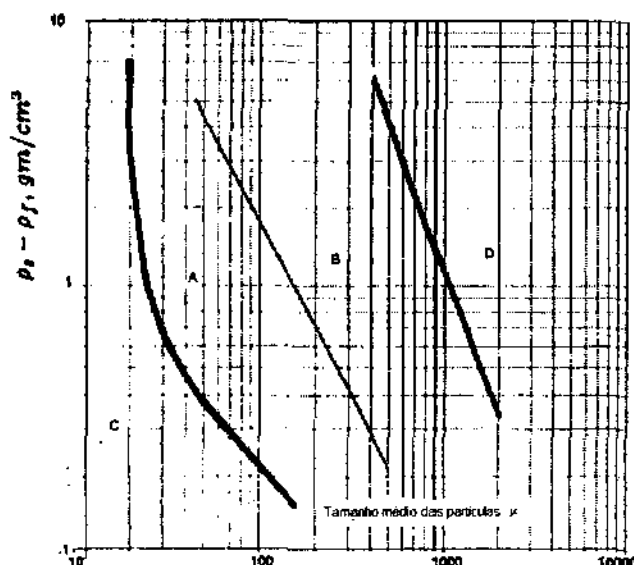


Figura 2.3 Esquema de Classificação de Partículas segundo Geldart (1983)

### 2.5.3 Fluidização a Alta Pressão

Chitester e outros (1984) realizaram estudos experimentais com pressões acima de 65 atm usando nitrogênio como gás e partículas pertencentes ao grupo A e B da classificação de Geldart (1983). O efeito da pressão nas características de fluidização é analisado em termos de velocidade e porosidade do leito na condição de mínima fluidização e expansão do leito. Estes parâmetros são utilizados na modelagem do leito fluidizado em regime borbulhante.

Para a velocidade de mínima fluidização, estes autores concluem que esta diminui com o aumento da pressão, podendo ser determinada através de correlações contidas na literatura, como as apresentadas por Wen-Ching Yang e outros (1985). Saxena e Vogel, e Rowe e outros, citados por Wagialla e Elnashaie (1991), confirmam estes resultados através de estudos realizados com diâmetro de partícula e pressões de respectivamente 0,0765 cm e 80 atm e 0,026 a 0,045 cm e 64 atm.

Para porosidade do leito na condição de mínima fluidização, concluem que a variação não é apreciável com relação ao aumento na temperatura e pressão. Este resultado concorda com o trabalho realizado por Jacob e Weimer, citado por Wagialla e Elnashaie (1991), utilizando diâmetro de partículas de 0,0044 a 0,0112 cm e pressão limite de 120 atm.

Para a expansão do leito fluidizado com partículas pertencentes ao grupo B, concluem que aumenta aproximadamente a uma mesma taxa para elevações na velocidade superficial do gás, considerando toda a faixa de variação de pressão testada, fato que não foi observado para partículas do grupo A.

## **2.6 MODELAGEM DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO EM REGIME BORBULHANTE**

Conforme Yates (1983), o desempenho do reator de leito fluidizado é determinado pela combinação de fatores químicos (estequiométricos, cinéticos) e fatores hidrodinâmicos (distribuição do gás, tamanho da bolha, tempo de residência, taxa de transferência de massa e calor). O caminho preciso no qual esta combinação é descrita quantitativamente constitui o modelo do reator.

Os sistemas de leito fluidizado borbulhante tridimensionais devem ser tratados com cautela, pois neles as bolhas coalescem e o mecanismo de transferência de massa certamente é muito complexo. Sit e Grace (1978), que investigaram a transferência de ozônio entre pares de bolhas e a fase densa durante o processo de coalescência, concluíram que o coeficiente de transferência de massa experimentado pela bolha de um par coalescendo é duas ou três vezes maior durante o mesmo intervalo de tempo de que quando as bolhas estão isoladas. Ressaltam também que este acréscimo é proporcional ao aumento na dimensão da partícula.

Wagialla e outros (1991), afirmam que o modelo de duas fases no qual se consideram o leito fluidizado como constituído de uma fase de bolhas e, na sua vizinhança, por uma fase densa ou emulsão, tem demonstrado ser o melhor modelo disponível, dos muitos propostos no passado para incorporar recentes avanços com respeito à descrição da hidrodinâmica de fluidização.

Existe uma série de revisões de modelos de leito fluidizado borbulhante disponíveis na literatura. Os tratados aqui serão os de Yates em 1983 e Davidson e Harrison 1985.

Yates (1983) relaciona vinte e dois modelos, verificando que poucos estudos comparativos entre estes tenham sido realizados. Ressalta que, destes, vinte são baseados na teoria de duas fases introduzida por Toomey e Johnstone, a qual postula que todo gás

acima do necessário às condições de mínima fluidização atravessa o leito em forma de bolhas. Os modelos se diferenciam pelas hipóteses consideradas sobre a exata natureza das fases (mistura perfeita, tanques em série, empistonado) e pelas considerações sobre a transferência de massa e calor entre estas.

Davidson e Harrison (1985) realizaram uma revisão da literatura referente a modelagem de leitos fluidizados em regime borbulhante. Mais uma vez não é discutida a comparação dos modelos, mas sim sua classificação em três categorias de acordo com as hipóteses relacionadas na construção dos mesmos. A classificação dos modelos considerando essas hipóteses pode ser resumida conforme a Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Classificação para os modelos de duas fases

NÍVEIS	HIPÓTESES
I	Parâmetros constantes ao longo do leito Parâmetros não relacionados com o tamanho da bolha
II	Dimensão da bolha ajustável com relação aos parâmetros considerados constantes ao longo do leito
III	Parâmetros relacionados com as dimensões da bolha as quais variam de acordo com relações (semi)-empíricas com a altura do leito

No nível I, a transferência de massa entre as fases densa e bolha é o parâmetro mais importante, não estando relacionada aos tamanhos das bolhas e sendo considerada constante ao longo do leito.

Com referência ao nível II, uma boa ilustração é o modelo apresentado por Kunii e Levenspiel (1977), representando na Figura 2.4. Neste modelo, todos os parâmetros são relacionados com o efetivo diâmetro de bolha, o qual é um parâmetro ajustado.

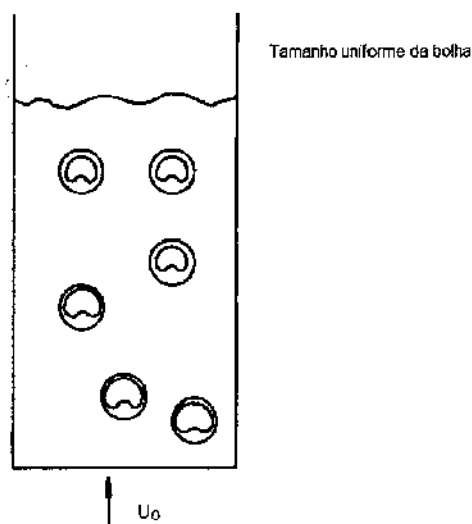


Figura 2.4 Modelo de Kunii e Levenspiel

Embora esta classe de modelos forneça muitas relações interessantes entre os fenômenos que ocorrem no leito, sua aplicação é questionável no que diz respeito à descrição da relação entre o efetivo diâmetro de bolha e a dimensão do leito, assim como na descrição do efeito da interação das múltiplas bolhas no leito com sua interferência na transferência de massa e calor entre as fases.

Davidson e Harrison (1985) consideram que o nível II, apesar de fornecer interessante conjunto de informações, não resolve problemas essenciais inerentes a ampliações de escala do reator.

No nível III, o crescimento das bolhas no leito é explicitamente incorporado ao modelo. Nele, a dimensão das bolhas varia com a distância acima do distribuidor de gás e a velocidade da ascensão das mesmas está relacionada a esta variação. Também é levado em consideração os efeitos da coalescência das bolhas na taxa de transferência de massa e calor no leito, Figura 2.5.

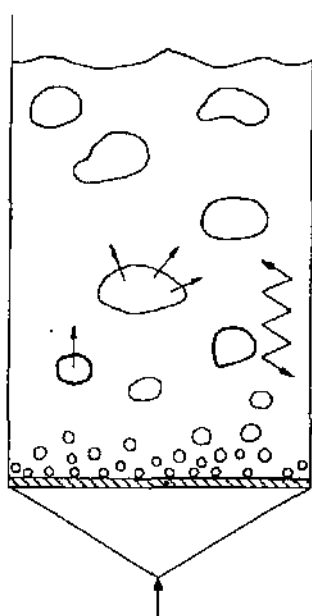


Figura 2.5 Representação do Modelo do Nível III

Geldart (1986) descreve um modelo para o leito fluidizado em regime borbulhante baseado na teoria de duas fases, considerando os efeitos da geometria do distribuidor, as dimensões do leito e a presença ou não de chicanas no controle do efetivo diâmetro de bolha. Neste modelo, é levado em consideração o efeito da coalescência das bolhas na taxa de transferência de massa e calor entre as fases. O modelo é aplicado a uma reação química irreversível na fase gasosa com cinética de primeira ordem, realizada em um leito fluidizado de diâmetro de 130 cm e altura de leito expandido de 260 cm.

Pereira e outros (1981) incorporaram informações baseadas em estudos experimentais com respeito a coalescência das bolhas no leito fluidizado provocar um aumento significativo na taxa de transferência de massa entre as fases densa e de bolhas, em um modelo de duas fases, para a estimativa do desempenho de um reator catalítico de leito fluidizado onde considera-se também a variação na dimensão das bolhas com a altura do leito.

Nesse estudo concluiu-se que, considerando uma reação catalítica em progresso, a diferença na composição entre as fases rapidamente cai para um valor desprezível, para os casos onde a taxa da reação e o fluxo volumétrico do gás através do leito são tais que uma significativa altura do leito é requerida para uma conversão completa.

Este resultado indica que os parâmetros referentes ao comportamento das bolhas no leito, utilizados no modelo de duas fases, tem pouca ou nenhuma influência no

resultado obtido para o desempenho do reator, podendo ser o comportamento para o reator de leito fluidizado aproximado para o do reator de mistura perfeita. Esta hipótese foi verificada comparando-se o resultado de um modelo para um reator de mistura perfeita, com dados experimentais para a decomposição catalítica do ozônio e a oxidação catalítica da amônia e do óxido nitroso realizadas em leito fluidizado.



## CAPÍTULO 3

### MODELAGEM DO REATOR

#### 3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se a descrição dos modelos aplicados para a simulação do reator de leito fluidizado na produção de metanol, o modelo de duas fases e a aproximação para o reator de mistura perfeita. São também apresentadas as correlações e equações fluidodinâmicas necessárias à solução dos mesmos.

#### 3.2 MODELO DUAS FASES PARA O REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

No modelo de duas fases para o reator de leito fluidizado ilustrado na Figura 3.1, consideram-se a fase diluída ou fase de bolhas constituída unicamente de gás em forma de bolhas, em regime empistonado, e a fase densa ou emulsão, constituída de partículas e gás, na qual a porosidade é essencialmente constante e igual à obtida nas condições de mínima fluidização para o leito ( $\epsilon = \epsilon_{mf}$ ), em regime de mistura perfeita.

#### 3.3 HIPÓTESES PARA O MODELO DE DUAS FASES

As hipóteses consideradas no modelo de duas fases para o reator de leito fluidizado borbulhante são:

1-As partículas na fase densa são esféricas com tamanho uniforme e formam com o gás intersticial uma só fase;

2- O fluxo de gás acima da condição de mínima fluidização passa através do leito em forma de bolhas livres de partículas;

3-O fluxo volumétrico de gás através da fase bolha é constante;

4-As reações heterogêneas somente ocorrem na superfície da partícula, podendo a massa específica da mesma ser assumida como constante;

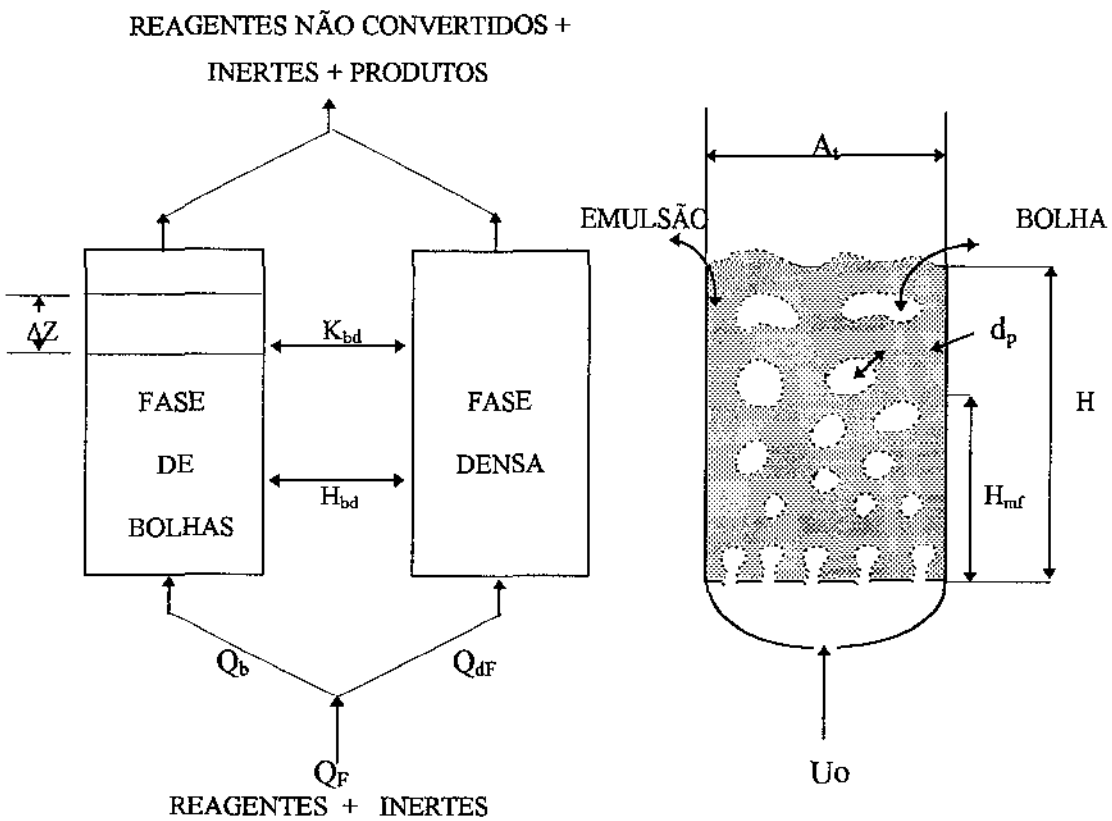
5-A condução de calor através das partículas é considerada suficientemente rápida para que não haja gradiente de temperatura no interior das mesmas;

6-Não ocorre a remoção de sólidos por arraste do gás;

7-O reator é considerado adiabático;

8-Um valor médio do diâmetro equivalente de bolha e, portanto, um valor médio para o parâmetro de transferência de massa e calor entre as fases são utilizados para todo leito. Um diâmetro equivalente médio de bolha é aquele que existe a 40 % da altura do leito expandido (Geldart, 1972).

9-O reator é considerado em regime estacionário.



### 3.4 BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA PARA O REATOR

Apresentam-se, agora, os balanços de massa e energia para o reator de leito fluidizado em regime borbulhante. As reações e os componentes são referidos de acordo com a seguinte nomenclatura:

$i = 1, \dots, 3$  Representa a respectiva reação

$j = 1, \dots, 7$  Representa o componente assim definido

$$j = 1 - \text{H}_2 \qquad j = 4 - \text{CH}_3\text{OH} \qquad j = 7 - \text{N}_2 - \text{Inerte}$$

$$j = 2 - \text{CO} \qquad j = 5 - \text{H}_2\text{O}$$

$$j = 3 - \text{CO}_2 \qquad j = 6 - \text{CH}_4 - \text{Inerte}$$

### 3.4.1 Fase Diluída ou Fase de Bolhas

Serão apresentados a seguir o balanço de massa e energia para a fase diluída

#### 3.4.1.1 Balanço de Massa

O balanço de massa por componente para a fase diluída ou de bolhas pode ser expresso por:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{CONSUMO OU PRODUÇÃO DO} \\ \text{COMPONENTE AO LONGO} \\ \text{DO LEITO} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{QUANTIDADE TRANSFERIDA DO} \\ \text{COMPONENTE ENTRE AS FASES} \\ \text{DE BOLHAS E DENSA} \end{array} \right]$$

$$\frac{dN_{jb}}{dz} = (k_{bd})_{jb} \left( \frac{N_{jd}}{Q_d} - \frac{N_{jb}}{Q_b} \right) A_b \quad (3.1)$$

com a condição em  $Z=0$   $\frac{N_{jb}}{Q_b} = \frac{N_{jF}}{Q_F}$

#### 3.4.1.2 Balanço de Energia

O balanço de energia para a fase diluída ou de bolhas pode ser expresso por:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{VARIAÇÃO DE ENERGIA} \\ \text{AO LONGO DO LEITO} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{CALOR TRANSFERIDO ENTRE} \\ \text{AS FASES DE BOLHAS E DENSA} \end{array} \right]$$

$$\rho_g C_{Pg} U_b \frac{dT_b}{dZ} = (H_{bd})_b (T_d - T_b) \quad (3.2)$$

com a condição em  $Z=0$   $T_b = T_F$

### 3.4.2 Fase Densa

Os balanços de massa e energia para a fase densa são apresentados a seguir.

#### 3.4.2.1 Balanço de Massa

O balanço de massa por componente é expresso por:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL O COMPONENTE} \\ \text{DEIXA A FASE Densa} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL COMPONENTE} \\ \text{ENTRA NA FASE Densa} \end{array} \right] +$$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL O COMPONENTE} \\ \text{É TRANSFERIDO ENTRE AS FASES} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL O COMPONENTE} \\ \text{É FORMADO OU CONSUMIDO NA} \\ \text{REAÇÃO} \end{array} \right]$$

$$N_{jd} = N_{JdF} + \int_0^H (K_{bd})_{jb} \left( \frac{N_{jb}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) A_b dz + V(1 - \epsilon_b)(1 - \epsilon) \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} r_i \quad (3.3)$$

#### 3.4.2.2 Balanço de Energia

O balanço de energia para a fase densa pode ser expresso por.

$$\left[ \begin{array}{c} \text{ENERGIA TRANSFERIDA PARA} \\ \text{O GÁS DA FASE Densa PELO} \\ \text{GÁS DE ALIMENTAÇÃO} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{ENERGIA TRANSFERIDA DA FASE} \\ \text{Densa PELO GÁS DE DESCARGA} \\ \text{DO REATOR} \end{array} \right] +$$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{CALOR TRANSFERIDO ENTRE} \\ \text{AS} \\ \text{FASES DE BOLHAS E Densa} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{CALOR GERADO OU CONSUMIDO} \\ \text{PELA REAÇÃO NA FASE Densa} \end{array} \right] = 0$$

$$\rho_{\text{gen}} C_{p_{\text{gen}}} Q_{\text{dF}} (T_{\text{F}} - 298) - \rho_{\text{gs}} C_{p_{\text{gs}}} Q_{\text{d}} (T_{\text{d}} - 298) + \int_{z=0}^H (H_{\text{bd}})_b (T_b - T_{\text{d}}) A_b dz +$$

$$V(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon) \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_{\text{ri}}) r_i = 0 \quad (3.4)$$

### 3.5 EQUAÇÕES E RELAÇÕES FLUIDODINÂMICAS

Nesta seção, são apresentadas as equações e correlações para determinação das variáveis fluidodinâmicas necessárias para solução das equações de balanço de massa e energia para o modelo de duas fases.

#### 3.5.1 Velocidade Superficial do Gás nas Condições de Mínima Fluidização ( $U_{\text{mf}}$ )

Expressões empíricas estão disponíveis na literatura para fornecer o valor da velocidade de mínima fluidização em termos das propriedades físicas das partículas sólidas e do gás, sendo em sua maioria baseadas na extensão da aplicabilidade da relação existente entre a velocidade do gás e a queda de pressão em um leito fixo de partículas até o ponto em que estas tornam-se fluidizadas pelo gás.

A equação que governa o escoamento em meios porosos a altas vazões que fornece a queda de pressão no leito de partículas pode ser escrita da forma:

$$\frac{\Delta p}{L} = \frac{\mu}{K} + \frac{\rho_f C}{\sqrt{K}} q^2 \quad (3.5)$$

Utiliza-se comumente a equação de Ergun para a determinação da constante  $C$ , a qual é função da porosidade do leito.

$$C = \frac{0,143}{\varepsilon^{3/2}} \quad (3.6)$$

Para a permeabilidade do leito poroso  $\bar{K}$  costuma-se utilizar a equação Kozeny-Carman, dada por:

$$\overline{K} = \frac{(d_p \phi)^2 \varepsilon^3}{36\beta (1-\varepsilon)} \quad (3.7)$$

Para a constante  $\beta$ , cujo valor depende da forma, dimensão e distribuição da dimensão das partículas é atribuído o valor de 5, baseado em dados experimentais.

Por outro lado, baseando-se no fato que, nas condições de mínima fluidização, as forças que tendem a suspender as partículas são iguais à força de gravidade das mesmas, através de um balanço de quantidade de movimento simplificado, obtém-se outra equação para a determinação da queda pressão no leito de partículas:

$$\left[ \begin{array}{c} \text{FORÇA DE} \\ \text{ARRASTE} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{PESO APARENTE DO CONJUNTO} \\ \text{DE PARTÍCULAS} \end{array} \right] =$$

$$\left[ \begin{array}{c} \text{VOLUME} \\ \text{DO} \\ \text{LEITO} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{FRAÇÃO} \\ \text{VOLUMÉTRICA} \\ \text{DE SÓLIDOS} \end{array} \right] * \left[ \begin{array}{c} \text{PESO} \\ \text{ESPECÍFICO} \\ \text{APARENTE} \end{array} \right]$$

$$\Delta P = H_{mf} (1 - \varepsilon) (\rho_p - \rho_g) g \quad (3.8)$$

onde  $\varepsilon = \varepsilon_{mf}$

Aplicando-se a Equação (3.5) à fluidização incipiente de um leito fluidizado, "q" passa, nesta equação, a ser a velocidade de mínima fluidização ( $U_{mf}$ ); e com o uso das Equações (3.5) a (3.8) obtém-se a seguinte equação:

$$\frac{1,72\rho_g(1-\varepsilon)d_p^2}{\phi\varepsilon^3}U_{mf}^2 + \frac{144(1-\varepsilon)^2d_p\mu}{\phi^2\varepsilon^3}U_{mf} - (\rho_p - \rho_g)(1-\varepsilon)gd_p^3 = 0 \quad (3.9)$$

que pode ser escrita de uma forma mais geral:

$$\frac{1,72(1-\epsilon)}{\epsilon^3 \phi} R_{em}^2 + \frac{144(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3 \phi^2} R_{em} - (1-\epsilon) A_r = 0 \quad (3.10)$$

onde :  $R_{em} = \frac{\rho_g d_p U_{mf}}{\mu}$  Número de Reynolds (3.11)

$$A_r = \frac{(\rho_p - \rho_g) \rho_g d_p^3 g}{\mu^2} \quad \text{Número de Archimedes} \quad (3.12)$$

Wen e Yu (1966) afirmam que, para muitos sistemas sólido-fluido de interesse:

$$\frac{1}{\phi \epsilon_{mf}^3} \cong 14 \quad (3.13)$$

$$\frac{1 - \epsilon_{mf}}{\phi^2 \epsilon_{mf}^3} \cong 11 \quad (3.14)$$

Substituindo-se na Equação (3.10) esses valores, obtém-se:

$$24,08 R_{em}^2 + 1584 R_{em} - A_r = 0 \quad (3.15)$$

Cuja solução pode ser representada por:

$$R_{em} = [C_1^2 + C_2 A_r]^{1/2} - C_1 \quad (3.16)$$

Neste trabalho, utilizamos  $C_1 = 27,2$  e  $C_2 = 0,0408$ , valores fornecidos por Grace (1982). Assim, obtém-se para velocidade mínima fluidização :

$$U_{mf} = \left( \frac{\mu}{\rho_p d_p} \right) \left[ \left( 27,2^2 + 0,0408 A_r \right)^{1/2} - 27,2 \right] \quad (3.17)$$

para  $20 < (Re)_{mf} < 1000$

### 3.5.2 Porosidade do Leito na Condição de Mínima Fluidização ( $\epsilon_{mf}$ )

A porosidade do leito na condição de mínima fluidização é função da dimensão e da forma das partícula assim como da massa específica e viscosidade da mistura gasosa, sendo geralmente determinada experimentalmente. No entanto, Broadhurst e Becker (1975) realizaram estudos experimentais com partículas de 0,007 a 0,11 cm de diâmetros e massa específicas de 1,3 a 7,6 g/cm<sup>3</sup>, com gases de massa específicas de  $1,7 \times 10^{-4}$  a  $52,0 \times 10^{-4}$  g/cm<sup>3</sup>. Os experimentos foram realizados em leitos de 2,5 a 21 cm de diâmetro e altura de 1 a 60 diâmetro de coluna, utilizando ar, hélio e freon 12 como gases.

Estes autores propuseram uma correlação generalizada para a obtenção da porosidade do leito nas condições de mínima fluidização, Equação (3.18) e afirmam ser esta extensiva a leitos fluidizados de escala industrial.

$$\epsilon_{mf} = 0,586 \left( \frac{1}{Ar} \right)^{0,029} \left( \frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0,021} \quad (3.18)$$

$$\text{para } 1 < Ar < 10^5 \text{ e } 500 < \frac{\rho_p}{\rho_g} < 50000$$

onde Ar é definido pela Equação (3.12 )

### 3.5.3 Altura do Leito na Condição de Mínima Fluidização ( $H_{mf}$ )

Como sugerido na Seção 2.5, para se realizar um estudo comparativo entre o desempenho do reator de leito fluidizado e o reator de leito fixo aplicados a produção de metanol a partir do gás de síntese, mantém-se a mesma massa do catalisador, as mesmas condições operacionais e a mesma cinética (apresentada na Seção 2.2.2), utilizadas por Yahia, citado por Wagiala e Elnashaie (1991), na modelagem e simulação de um reator de leito fixo industrial aplicado atualmente ao referido processo. Os parâmetros e as condições operacionais encontram-se relacionados na Figura 3.2 e Tabelas 3.1 a 3.2.



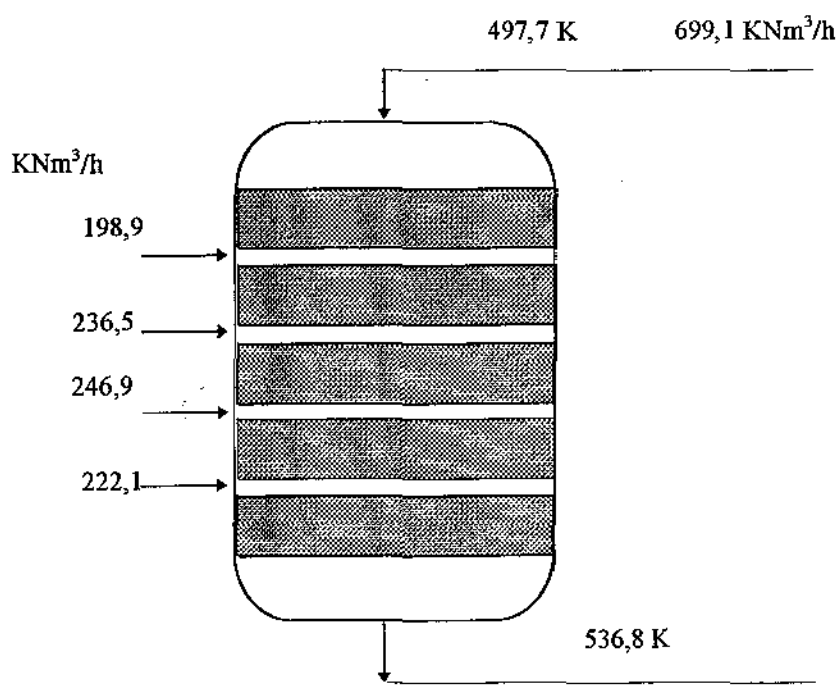


Figura 3.2 Reator de leito fixo utilizado industrialmente na produção de metanol

TABELA 3.1 Condições operacionais para o reator de leito fixo

ALIMENTAÇÃO	VAZÃO (Nm³/h) x 10 <sup>-3</sup>	TEMPERATURA K
ALIMENTAÇÃO NOVA PARA O LEITO 1	699,1	497,7
DESCARGA QUENTE PARA O LEITO 2	198,9	497,7
DESCARGA QUENTE PARA O LEITO 3	236,5	497,7
DESCARGA QUENTE PARA O LEITO 4	246,9	497,7
DESCARGA QUENTE PARA O LEITO 5	222,1	497,7

TABELA 3.2 Composição da corrente gasosa na entrada e saída do reator de leito fixo

COMPONENTE	COMPOSIÇÃO EM CADA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO NOVA mol %	COMPOSIÇÃO NA CORRENTE DE SAÍDA DO LEITO 5 mol%
CO	4,200	1,881
H <sub>2</sub>	79,290	73,512
CH <sub>3</sub> OH	0	4,744
CO <sub>2</sub>	3,950	2,838
H <sub>2</sub> O	0	1,809
N <sub>2</sub>	2,128	2,356
CH <sub>4</sub>	10,430	12,860

TABELA 3.3 Dimensões do reator de leito fixo

	ALTURA cm	DIÂMETRO cm
LEITO 1	162	580
LEITO 2	180	580
LEITO 3	180	580
LEITO 4	210	580
LEITO 5	240	580

Massa específica do catalisador 1,5 g/cm<sup>3</sup>

Pressão de operação 80 atm

A partir da mesma massa de catalisador, pode-se obter a altura do leito fluidizado nas condições de mínima fluidização através da equação que relaciona a altura do leito com o peso das partículas no mesmo. A porosidade do leito na condição de mínima fluidização é obtida através da Equação (3.18).

$$-\Delta P = \frac{W}{A} = H_{mf}(1 - \epsilon_{mf})(\rho_p - \rho_g)g \quad (3.19)$$

### 3.5.4 Fluxo Volumétrico do Gás

Segundo a teoria de duas fases, todo gás acima da quantidade necessária às condições de mínima fluidização passa através do leito em forma de bolha. Pôde-se, desta forma, descrever os fluxos volumétricos para cada fase do modelo, como:

$$Q_F = U_o A_t \quad (3.20)$$

$$Q_B = (U_o - U_{mf}) A_t \quad (3.21)$$

$$Q_{df} = Q_F - Q_B \quad (3.22)$$

Segundo Gordon e Amudson (1976), para que o leito fluidizado opere na condição de regime borbulhante, a velocidade superficial do gás de alimentação deve manter com a velocidade de mínima fluidização a relação de  $2,5 \leq \frac{U_o}{U_{mf}} \leq 12$ .

Uma vez que as vazões volumétricas da mistura gasosa de alimentação, para os reatores de leito fluidizado, estão fixadas e a velocidade da mistura gasosa nas condições de mínima fluidização esta relacionada com as propriedades físicas das partículas e do gás, a condição para se operar sob o regime borbulhante é satisfeita escolhendo-se uma área transversal para o leito que admita uma velocidade superficial para a mistura gasosa que satisfaça a relação referida acima. Desta forma, o diâmetro do leito fluidizado foi tomado a principio igual a 5 metros para o primeiro reator.

### 3.5.5 Coeficiente de Transferência de Massa e Calor Entre as Fases Bolha e Densa

As bolhas no sistema de leito fluidizado gás-sólido são muito diferentes que no sistema gás- líquido. A principal diferença é a ausência de um filme contínuo separando a bolha da fase densa, fato que ocorre no sistema gás-líquido, permitindo que o gás flua para fora da bolha conforme ilustrado na Figura 3.3. Este fluxo entre as fases é muito importante no que diz respeito a extensão do contato gás-sólido.

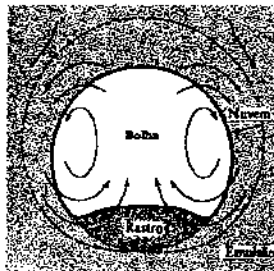


Figura 3.3 Bolha no leito fluidizado gás-sólido

Por outro lado, a dimensão das bolhas pode, em algumas circunstâncias, ser a causa da passagem do gás através do leito sem o contato com as partículas de catalisador, levando a uma conversão menor que a esperada.

Na modelagem do sistema de leito fluidizado catalítico gás-sólido, segundo o modelo de duas fases, a estimativa da transferência de massa e calor inter-fase é determinante. Desta forma, muitos estudos têm sido realizados sobre este tema, porém, destes, muitos são restritos ao comportamento de bolhas isoladas no leito (Davidson e Harrison, 1963).

Yates (1983) descreve três clássicas aproximações muito utilizadas em modelos para reatores de leito fluidizado borbulhante, com referência ao problema na predição da transferência de massa entre bolhas isoladas no leito e a fase densa:

#### 1- Transferência de massa direta entre a bolha e a fase densa

Historicamente, esta foi a primeira a ser considerada. Foi desenvolvida em estudos realizados por Zenz e Othmer, citados por Yates (1983). Essencialmente, esta teoria assume que a transferência de massa da bolha para a fase densa é causado por um fluxo convectivo, em adição a difusão molecular como apresenta a Figura 3.4 e a Equação 3.23.

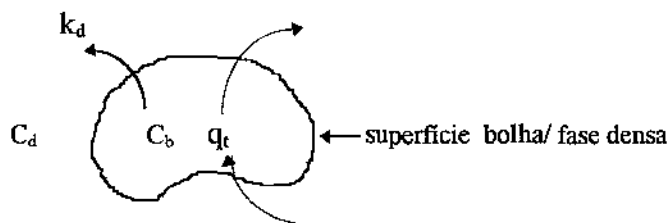


Figura 3.4 Aproximação (1) para o modelo de transferência de gás entre as fases

$$-\frac{dV_b C_b}{dt} = (q_t + k_{bd} S_{bd})(C_b - C_d) \quad (3.23)$$

#### 2- Transferência de massa nuvem-bolha para fase densa

A nuvem que permanece na vizinhança da bolha é levada em consideração, formando com a bolha uma só fase, em regime de mistura perfeita. A transferência de massa ocorre pela difusão através da fronteira nuvem - fase densa, como é apresentado na Figura 3.5 e Equação 3.24.

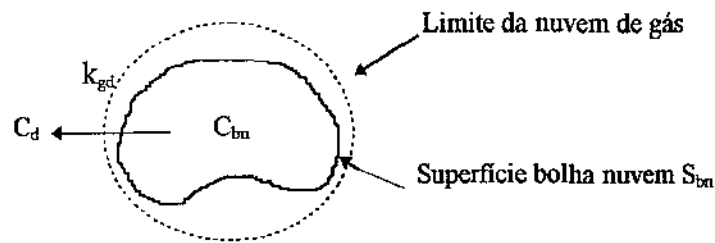


Figura 3.5 Aproximação (2) para o modelo de transferência de gás entre as fases

$$-\frac{d(V_{bn}C_b)}{dt} = k_{gd}S_{bn}(C_{bn} - C_d) \quad (3.24)$$

### 3- Transferência de massa da bolha para nuvem e desta para a fase emulsão

Esta aproximação, desenvolvida por Kunii e Levespiel (1977), considera a transferência de massa ocorrendo em dois estágios, o primeiro sendo da bolha para a nuvem e o segundo da nuvem para a fase emulsão, sendo a taxa de transferência de massa global,  $k_{be}$ , fornecido pela Equação (3.25).

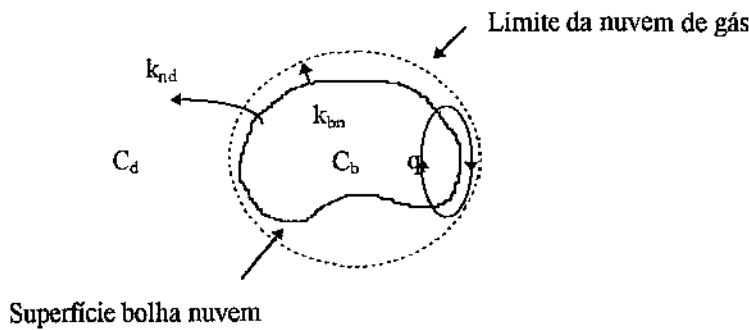


Figura 3.6 Aproximação (3) para o modelo de transferência de gás entre as fases

$$\frac{1}{k_{bd}} = \frac{1}{k_{bn}} + \frac{1}{k_{nd}} \quad (3.25)$$

Embora em muitos casos, a transferência da nuvem para emulsão seja a taxa controladora:

$$k_{bd} \cong k_{nd} \quad (3.26)$$

desta forma, este modelo torna-se similar ao descrito na aproximação 2, Equação (3.24).

Sit e Grace (1978) afirmam que a taxa de transferência de massa pode ser expressa como a soma de dois termos, onde o primeiro termo representa a contribuição do fluxo convectivo de massa e o segundo é referente a um componente difusivo. Estes autores obtiveram, para bolhas isoladas em leitos tridimensionais, um coeficiente de transferência de massa empírico, segundo a relação (3.27).

$$K_{bd} = \frac{U_{mf}}{4} + \left( \frac{4D_{jm} \varepsilon_{mf} U_b}{\pi d_{eq}} \right)^{1/2} \quad (3.27)$$

$$\frac{-d(V_b C_b)}{dt} = K_{bd} S_b (C_b - C_d) \quad (3.28)$$

Para levar em consideração, na estimativa do coeficiente de transferência de massa e calor, efeitos da interação entre as múltiplas bolhas no leito sob regime borbulhante, especificamente os ligados a coalescência entre estas, Sit and Grace (1981) realizaram estudos sobre a transferência de ozônio entre pares de bolhas e a fase emulsão durante a coalescência, concluindo que :

1-A transferência de massa entre a bolha e a fase densa é duas a três vezes maior, para um par de bolhas, durante o processo de coalescência quando comparado com as bolhas isoladas no mesmo período de tempo;

2-O aumento na transferência de massa entre as fases é mais acentuada para sistemas de partículas grandes, 0,03 cm que partículas pequenas 0,01 cm;

3-O aumento na transferência de massa entre as bolhas e a fase densa durante o processo de coalescência afeta o componente convectivo e não afeta o componente difusivo;

4-O aumento no coeficiente de transferência de massa para bolhas em alinhamento oblíquo é da mesma magnitude que no alinhamento vertical, Figura 3.7.

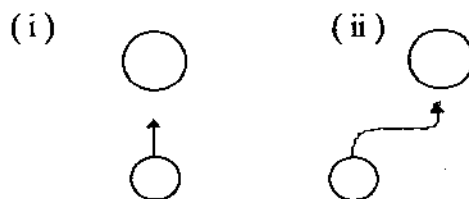


Figura 3.7 Processos de coalescência: ( i ) alinhamento vertical; ( ii ) alinhamento oblíquo

5- A qualquer instante, 30 a 60% das bolhas no leito estão em estágio de eminente coalescência.

Com base nessas conclusões, consideram um fator de correção para o termo convectivo, modificando a Equação (3.27) para extensão de sua utilização a leitos tridimensionais com interação entre as bolhas, considerando-se que, a qualquer instante, 40% das bolhas no leito estão em eminente coalescência.

$$K_{bd} = \frac{U_{mf}}{3} + \left( \frac{4 D_{jm} \varepsilon_{mf} \bar{U}_b}{\pi \bar{d}_{eq}} \right)^{1/2} \quad (3.29)$$

$$(K_{bd})_b = \frac{2U_{mf}}{\bar{d}_{eq}} + \frac{12}{\bar{d}_{eq}^{2/3}} \left( \frac{D_{jm} \varepsilon_{mf} \bar{U}_b}{\pi} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

$$\text{onde } (K_{bd})_b = \frac{6}{\bar{d}_{eq}} K_{bd}$$

Para obtenção do coeficiente de transferência de calor em leitos tridimensionais com interação de bolhas, Sit e Grace (1981) sugerem a substituição de  $(K_{bd})_b$  e  $D_{jm}$  na Equação (3.30) respectivamente por:

$$(K_{bd})_b = \frac{(H_{bd})_b}{\rho_g C p_g} \quad (3.31)$$

$$D_{jm} = \frac{\lambda_g}{\rho_g C p_g} \quad (3.32)$$

obtendo;

$$(H_{bd})_b = \frac{U_{mf} \rho_g C p_g}{3} + 4 \left( \frac{\lambda_g \varepsilon_{mf} \bar{U}_b}{\rho_p^{1/2} C p_g^{1/2} \pi \bar{d}_{eq}} \right)^{1/2} \quad (3.33)$$

onde nas expressões (3.28) a (3.33)  $\bar{d}_{eq}$  é o diâmetro equivalente médio das bolhas no leito e  $\bar{U}_b$  é a velocidade média de ascensão da bolha no leito correspondente a  $\bar{d}_{eq}$ . A obtenção do  $\bar{d}_{eq}$  e correspondente  $\bar{U}_b$  é descrita na Seção 3.5.7.

### 3.5.6 Expansão do Leito Fluidizado (H)

A estimativa da altura de leito expandido está relacionada com a variação do diâmetro e velocidade ascendente das bolhas em relação a altura do leito. Durante o processo de fluidização, dois fatores principais atuam no comportamento das bolhas: o efeito do distribuidor do gás sobre a formação e a dimensão das mesmas e o efeito da interação entre estas ao longo do leito, como mostra a Figura 3.8.

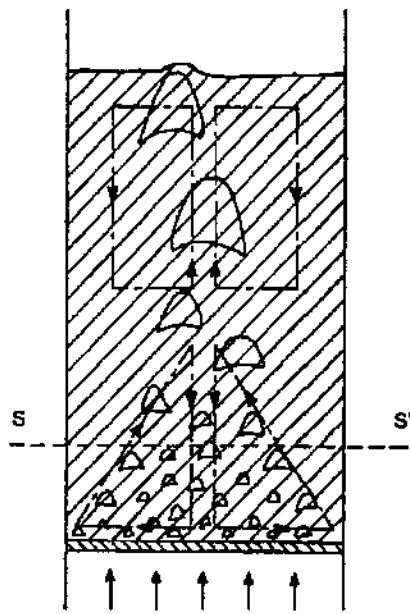


Figura 3.8 Seção transversal do leito

Para a determinação da velocidade de ascensão de uma bolha em um leito borbulhante, Davison e Harrison (1963) fornecem:

$$U_b = (U_o - U_{mf}) + U_A \quad (3.34)$$

onde

$$U_A = 0,711 (gd_{eq})^{1/2} \quad (3.35)$$

$$d_{eq} = \left( \frac{6V_b}{\pi} \right)^{1/3} \quad (3.36)$$



Para a estimativa do diâmetro equivalente das bolhas  $d_{eq}$  no leito, Equação (3.35), a literatura fornece um conjunto de correlações semi-empíricas, as quais relacionam as dimensões das bolhas formadas no distribuidor e sua correspondente variação com a altura e diâmetro do leito Geldart (1972). Estas correlações são especificadas para o tipo de distribuidor utilizado, como por exemplo, a correlação de Mori e Wen (1975), utilizada neste trabalho, que é especificada para placa perfurada e para algumas variações nesta configuração.

$$d_{eq} = d_{eq,m} - \left( d_{eq,m} - d_{eq,0} \right) e^{-\frac{0.3Z}{D}} \quad (3.37)$$

$$d_{eq,m} = 0,374 \left\{ \pi D^2 (U_0 - U_{mf}) \right\}^{0.4} \quad (3.38)$$

$$d_{eq,0} = 0,347 \left\{ A_0 (U_0 - U_{mf}) \right\}^{0.4} \quad (3.39)$$

O distribuidor do tipo placa perfurada modificada (múltiplo Tuyere), foi utilizado neste trabalho por serem suas dimensões fixas e sua geometria apresentar a vantagem de dificultar a penetração das partículas nos tubos condutores do gás. A Figura 3.9. representa este tipo de distribuidor.

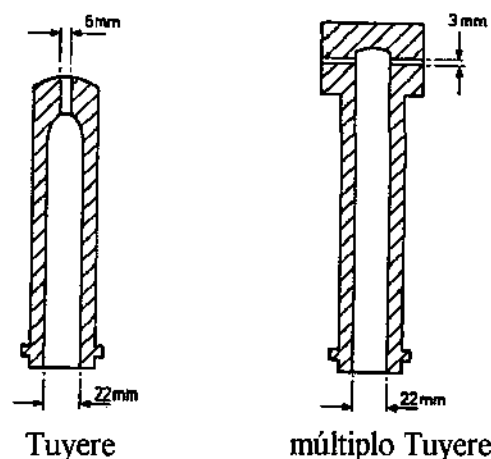


Figura 3.9 Distribuidor Tuyere e múltiplo Tuyere

O procedimento utilizado na determinação da área de distribuidor por orifício  $A_o$ , para o tipo de distribuidor utilizado, assim como as considerações sobre seu dimensionamento estão descritos no Apêndice 1.

Para um leito expandido, considerando a seção transversal semelhante a SS' na Figura 3.9, Geldart (1986) sugere para o cálculo da fração média da área do leito ocupado pelas bolhas a seguinte equação:

$$\varepsilon_b = \frac{Q_b}{A_t U_b} \quad (3.40)$$

Para volume da fase densa a uma altura elementar  $dZ$ , da seção de um leito de altura  $H$ , é sugerida a seguinte equação:

$$A_t H_D = A_t \int_0^H \left(1 - \frac{Q_b}{A_t U_b}\right) dZ = A_t \int_0^H (1 - \varepsilon_b) dZ \quad (3.41)$$

Considerando a teoria de duas fases, pela qual a fase densa mantém a mesma porosidade correspondente à condição de mínima fluidização, deduz-se que o volume da fase densa a uma altura elementar  $dZ$  é igual ao volume total do leito nas condições de mínima fluidização.

$$A_t H_D = A_t H_{mf} \quad (3.42)$$

Desta forma a Equação (3.41) pode ser escrita:

$$H_{mf} = \int_0^H \left(1 - \frac{Q_b}{A_t U_b}\right) dZ \quad (3.43)$$

o resultado geral fornecido pela Equação (3.43), pode ser simplificado se a razão  $Q_b/A_t$  é aproximado pela teoria de duas fases Equação (3.21) e  $U_b$  estimado da Equação (3.34). Obtendo-se desta forma:

$$H - H_{mf} = \int_0^H \frac{Q_b}{A_t U_b} dZ = \int_0^H \frac{(U_0 - U_{mf})}{(U_0 - U_{mf}) + U_A} dZ \quad (3.44)$$

a Equação (3.44) é utilizada neste trabalho no desenvolvimento do cálculo da altura do leito expandido  $H$ , descrito na próxima seção.

### 3.5.6.1 Determinação da Altura de Leito Expandido ( $H$ )

Para estimativa da altura de leito expandido, utiliza-se a altura de mínima fluidização obtida a partir da Equação (3.19), considerando a mesma massa de catalisador do correspondente leito fixo, aplica-se o método de solução de equações transcendentais a Equação (3.44) cujo procedimento pode ser descrito da seguinte maneira:

1- Estima-se um valor para altura de leito expandido,  $Z=H$ .

2- Subdivide-se este intervalo em iguais espaçamentos e calcula-se para cada ponto: o diâmetro de bolha equivalente  $d_{eq}$  através das equações (3.37) a (3.39); a velocidade ascendente de uma bolha isolada no leito  $U_A$  através da Equação (3.35); e a velocidade ascendente de uma bolha num leito borbulhante  $U_b$  pela Equação (3.34). Obtém-se desta forma a fração média do leito ocupado pelas bolhas para a referida seção, onde  $U_b$  e  $d_{eq}$  são considerados constantes, através da seguinte equação :

$$\epsilon_{bz} = \frac{U_0 - U_{mf}}{U_{bz}} \quad (3.45)$$

obtendo-se para a integral da equação (3.44):

$$\int_0^{Z=H} \epsilon_{bz} dZ = f(\epsilon_{bz}, Z) \quad (3.46)$$

3-A integração da função  $f(\epsilon_{bz}, Z)$  expressa em forma de tabela de pontos é realizada através do método numérico denominado Regra de Simpson, classificado como um método de Newton-Côtes.

4-Avalia-se a altura  $H$  obtida através da Equação (3.44) com o valor estimado no passo 1, mediante uma tolerância, e repete-se todo o procedimento até esta ter sido satisfeita.

### 3.5.7 Determinação do Diâmetro Equivalente e Velocidade Ascendente Médias das Bolhas no Leito

Pelo procedimento descrito na seção anterior, obtém-se a altura de leito expandido  $H$ , mas, para a aplicação das equações referentes à transferência de massa e calor entre as fases no modelo (Equações (3.30) e (3.33)), deve-se obter a velocidade média de ascensão das bolhas no leito  $\bar{U}_b$  correspondente ao  $\bar{d}_{eq}$  diâmetro equivalente médio das bolhas no leito considerando este  $H$ .

Geldart (1986) utiliza para  $\bar{d}_{eq}$  o valor obtido a partir das correlações fornecidas por Mori e Wen (1975) (Equações (3.37) a (3.39)), para estimativa do diâmetro equivalente das bolhas com relação a altura, diâmetro do leito e geometria do distribuidor avaliadas até 40% de  $H$ , como sugerido por Fryer e Potter (1972).

Estes dois autores realizaram um estudo sobre a variação nas dimensões das bolhas em modelos de duas fases para leitos fluidizados borbulhante. Compararam os resultados obtidos entre um modelo considerando a variação do diâmetro das bolhas ao longo do leito, dividindo-o em pequenas seções nas quais, para cada intervalo, um diâmetro equivalente médio de bolha é considerado e o modelo utilizando um único diâmetro equivalente médio de bolha para todo leito. Concluíram que, utilizando-se o  $d_{eq}$  avaliado a 40% da altura de leito expandido  $H$ , obtido a partir das Equações (3.37) a (3.39), no modelo utilizando um único diâmetro equivalente médio de bolha, este fornece a mesma expansão e conversão que quando utiliza-se o modelo que incorpore a variação do tamanho de bolha ao longo do leito com a divisão destes em seções.

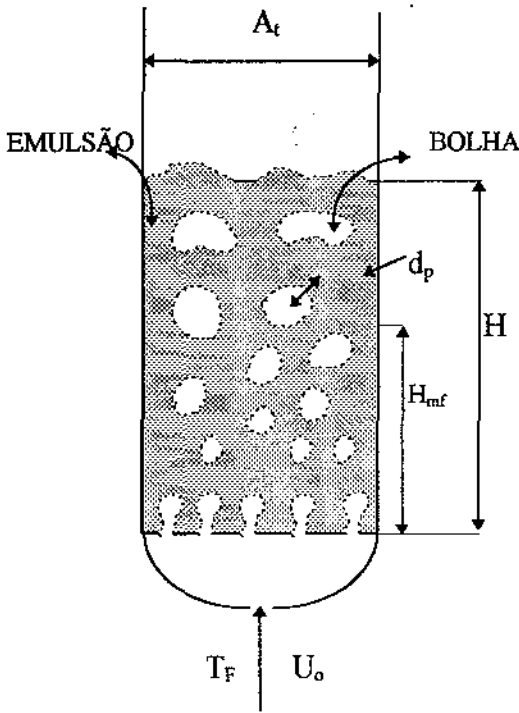
A hipótese da presença de chicanas limitando o diâmetro equivalente médio das bolhas no leito em 50%, considerada por Geldart (1986) é incorporada ao modelo de duas fases através do cálculo de  $\bar{U}_b$  a partir da Equação (3.34) utilizando o valor de 50% do  $\bar{d}_{eq}$ . Obtendo em seguida o cálculo de  $\epsilon_b$  pela Equação (3.45) e de  $H$  utilizando a Equação (3.47).

$$H = \frac{H_{mf}}{(1 - \epsilon_b)} \quad (3.47)$$

Segundo Geldart (1986), os resultados obtidos através deste procedimento estão sujeitos a discrepância referentes ao diâmetro equivalente médio da bolha no leito, que é determinado pelas equações baseadas em

em dados relacionados ao ar e à utilização da equação para estimativa da velocidade ascendente da bolha isolada no leitos borbulhantes (Equação 3.35), que é conhecida como sendo uma aproximação.

A Figura 3.10 resume, de forma esquemática as equações e correlações utilizadas no modelo:



$$\varepsilon_{mf} = f(\rho_p, \rho_g, \mu, d_p)$$

$$U_{mf} = f(\rho_p, \rho_g, \mu, d_p)$$

DESCRIÇÃO DOS FLUXOS ENTRE AS FASES

$$Q_F = U_o A$$

$$Q_B = (U_o - U_{mf}) A$$

$$Q_{dF} = Q_F - Q_B$$

$H$  e  $\bar{d}_{eq}$ , seções 3.56 e 3.57

$$\bar{U}_b = (U - U_{mf}) + 0,711(g\bar{d}_{eq})^{1/2}$$

$$\varepsilon_b = \frac{U_o - U_{mf}}{\bar{U}_b}$$

$$H = \frac{H_{mf}}{(1 - \varepsilon_b)}$$

$(K_{bd})_b$  e  $(H_{bd})_b$ , seção 3.5.5

Figura 3.10 Equações e correlações utilizadas no modelo de duas fases

No Apêndice B são apresentadas as correlações da literatura, utilizadas na estimativa das propriedades físicas e termodinâmicas dos reagentes e produtos, assim como das entalpias para as reações envolvidas.

## 3.6 Equacionamento do Balanço de Massa e Energia

### 3.6.1 Balanço de Massa

A integral do balanço de massa da fase densa Equação (3.3) é obtida analiticamente do balanço de massa da fase bolha Equação (3.1), observando que os valores da velocidade média de ascensão da bolha no leito borbulhante  $\bar{U}_b$ , e do

diâmetro equivalente médio das bolhas  $\bar{d}_{eq}$ , aplicados nas correlações de transferência de massa e calor, são referentes a todo o leito. Desta forma, rearranjando a Equação (3.1) e integrando obtém-se:

$$\left( \frac{N_{jb}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) = \left( \frac{N_{jbF}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) e^{-\sigma_j Z} \quad (3.48)$$

$$\sigma_j = \frac{(K_{bd})_{jb}}{U_b} \quad (3.49)$$

Desde que :

$$\frac{N_{jbF}}{Q_b} = \frac{N_{jF}}{Q_F} \quad (3.50)$$

$$\left( \frac{N_{jb}}{Q_b} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) = \left( \frac{N_{jF}}{Q_F} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) e^{-\sigma_j Z} \quad (3.51)$$

Substituindo a Equação (3.51) na Equação (3.3) e integrando, obtém-se a equação da solução do balanço de massa da fase densa como:

$$N_{jd} = N_{jdF} + \bar{U}_b A_b \left( \frac{N_{jF}}{Q_F} - \frac{N_{jd}}{Q_d} \right) \left( 1 - e^{-\sigma_j H} \right) + V(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf}) \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} r_i \quad (3.52)$$

### 3.6.2 Balanço de Energia

Seguindo-se o mesmo procedimento aplicado ao balanço de massa, o balanço de energia da fase bolha, Equação (3.2), é integrado analiticamente, obtendo-se a Equação (3.52). Esta relação é, então, utilizada para resolver a integral do balanço de energia da fase densa, Equação (3.4).

$$T_b = T_d - (T_d - T_F) e^{-\beta Z} \quad (3.53)$$

onde:

$$\beta = \frac{(H_{bd})_b}{\bar{U}_b \rho_g C_{p_g}} \quad (3.54)$$

O balanço de energia na fase densa torna-se :

$$\rho_{gen} C_{p_{gen}} Q_{dF} (T_F - 298) - \rho_{gs} C_{p_{gs}} Q_d (T_d - 298) + \bar{U}_b \rho_g C_{p_g} A_b (T_F - T_d) (1 - e^{-\beta Z}) + V(1 - \varepsilon_b)(1 - \varepsilon_{mf}) \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_{ri}) r_i = 0 \quad (3.55)$$

sendo a temperatura dada em K.

### 3.7 RESOLUÇÃO DO MODELO DE DUAS FASES

A Equação (3.52) do balanço de massa da fase densa constitui um sistema de cinco equações algébricas não lineares, simultâneas, com cinco incógnitas, aqui resolvidas pelo método de Newton-Raphson. Sua resolução foi feita simultaneamente com o balanço de energia, Equação (3.55), utilizando o seguinte procedimento:

1- Seleciona-se uma temperatura de operação para a fase densa e resolve-se o conjunto de equações 3.51 segundo o método de Newton -Raphson .

2- Para a mesma temperatura, calcula-se a função balanço de energia obtida através da Equação (3.55).

$$\text{FUNÇÃO} = \rho_{gen} C_{p_{gen}} Q_{dF} (T_F - 298) - \rho_{gs} C_{p_{gs}} Q_d (T_d - 298) + \bar{U}_b \rho_g C_{p_g} A_b (T_F - T_d) (1 - e^{-\beta Z}) + V(1 - \varepsilon_{mf}) \sum (-\Delta H_{ri}) r_i$$

3- Seleciona-se outra temperatura para a fase densa e repete-se as etapas 1 e 2.

4- Repete-se a etapa 3 para vários valores da temperatura da fase densa, dentro do limite de 448 a 673 K.

5-Faz-se um gráfico da função contra a temperatura da fase densa e aquela na qual a função balanço de energia tende a zero representa a temperatura para o estado estacionário que satisfaz a ambos, balanço de massa e energia .

O ponto no qual a função balanço de energia cruza o eixo das abcissas em zero, para operação adiabática, pode ser alterado mudando-se a temperatura do gás de alimentação do reator  $T_F$ .

A composição molar correspondente a fase densa, obtida pelo procedimento descrito acima, é utilizada na Equação (3.51), na obtenção da composição molar da fase bolha correspondente a altura de leito expandido. A soma destas composições indica o desempenho do reator.

## **3.8 MODELO DO REATOR DE MISTURA PERFEITA**

### **3.8.1 Introdução**

A aproximação do modelo de leito fluidizado borbulhante para o reator do tipo mistura perfeita representa um caso limite do modelo anterior de duas fases, no qual os coeficientes de transferência de massa e calor entre as fases de bolhas e densa tendem a infinito.

### **3.8.2 Hipóteses Consideradas no Modelo do Reator Mistura Perfeita**

As hipóteses do modelo anterior (modelo de duas fases) são válidas para este modelo, à exceção das hipóteses 1,2,3 e 8.

### **3.8.3 Balanço de Massa**

A equação que representa o balanço de massa para um reagente, no reator perfeitamente misturado, pode ser escrita :



$$\begin{aligned}
 & \left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL O COMPONENTE} \\ \text{DEIXA O REATOR} \end{array} \right] = \left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL O COMPONENTE} \\ \text{ENTRA NO REATOR} \end{array} \right] \\
 & + \left[ \begin{array}{c} \text{TAXA NA QUAL O COMPONENTE} \\ \text{É} \\ \text{FORMADO OU CONSUMIDO NA} \\ \text{REAÇÃO} \end{array} \right]
 \end{aligned}$$

$$N_{js} = N_{je} + V_p \sum_{i=1}^3 \alpha_{ij} r_i \quad (3.56)$$

onde  $V_p$  é o volume de partículas no reator

### 3.8.4 Balanço de Energia

$$\begin{aligned}
 & \left[ \begin{array}{c} \text{ENERGIA TRANSFERIDA PARA} \\ \text{O GÁS NO REATOR PELO} \\ \text{GÁS DE ALIMENTAÇÃO} \end{array} \right] + \left[ \begin{array}{c} \text{ENERGIA TRANSFERIDA} \\ \text{DO REATOR PELO GÁS DE} \\ \text{DE DESCARGA} \end{array} \right] \\
 & + \left[ \begin{array}{c} \text{CALOR GERADO OU CONSUMIDO} \\ \text{PELA REAÇÃO} \end{array} \right] = 0
 \end{aligned}$$

$$\rho_{gen} C_{p_{gen}} Q_F (T_F - 298) - \rho_{gs} C_{p_{gs}} Q_s (T - 298) + V_p \sum_{i=1}^3 (-\Delta H_{ri}) r_i = 0 \quad (3.57)$$

onde  $V_p$  é o volume de partículas no reator

As correlações da literatura, utilizadas na estimativa das propriedades físicas e termodinâmicas dos reagentes e produtos, assim como das entalpias para as reações envolvidas encontram-se do Apêndice B.

### 3.9 RESOLUÇÃO DO MODELO DE MISTURA PERFEITA (CSTR)

A Equação (3.56) do balanço de massa para o reator de mistura perfeita constitui um sistema de cinco equações algébricas não lineares, simultâneas, com cinco incógnitas, cuja não linearidade provém das equações da taxa para cinética da reação. Este sistema de equações foi resolvido pelo método de Newton-Raphson simultaneamente, com o balanço de energia Equação (3.57), mediante o mesmo procedimento aplicado na resolução do modelo duas fases Seção 3.7, salvo que a temperatura selecionada para fase densa, anteriormente, foi aqui referente a todo o reator.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo, apresentam-se os resultados das simulações dos modelos matemáticos para a produção de metanol a partir do gás de síntese realizada num reator de leito fluidizado em regime borbulhante. Foram utilizados o modelo de duas fases e a aproximação para o modelo de reator de mistura perfeita. Também discute-se o comportamento do leito fluidizado e as dificuldades encontradas na aplicação dos modelos em relação às suas soluções numéricas. Verifica-se, ainda, a sensibilidade do modelo de duas fases em relação às variáveis manipuladas do processo e aos parâmetros do modelo.

#### 4.2 ALGORITMO DA SOLUÇÃO NUMÉRICA PARA OS MODELOS

##### 4.2.1 Modelo de Duas Fases

A resolução do sistema de equações que representam o balanço de massa e a equação que representa o balanço de energia para o modelo de duas fases do reator de leito fluidizado em regime borbulhante, no estado estacionário, apresentadas no Capítulo 3 pode ser melhor representada no diagrama de blocos ilustrado na Figura 4.1.

Na simulação do modelo do reator de mistura perfeita, o procedimento é semelhante ao descrito no diagrama da Figura 4.1, substituindo-se as Equações (3.52) e (3.55) pelas Equações (3.56) e (3.57), considerando-se que, neste caso, não existe divisão do fluxo em duas fases e a temperatura a ser estimada corresponde a todo o leito.

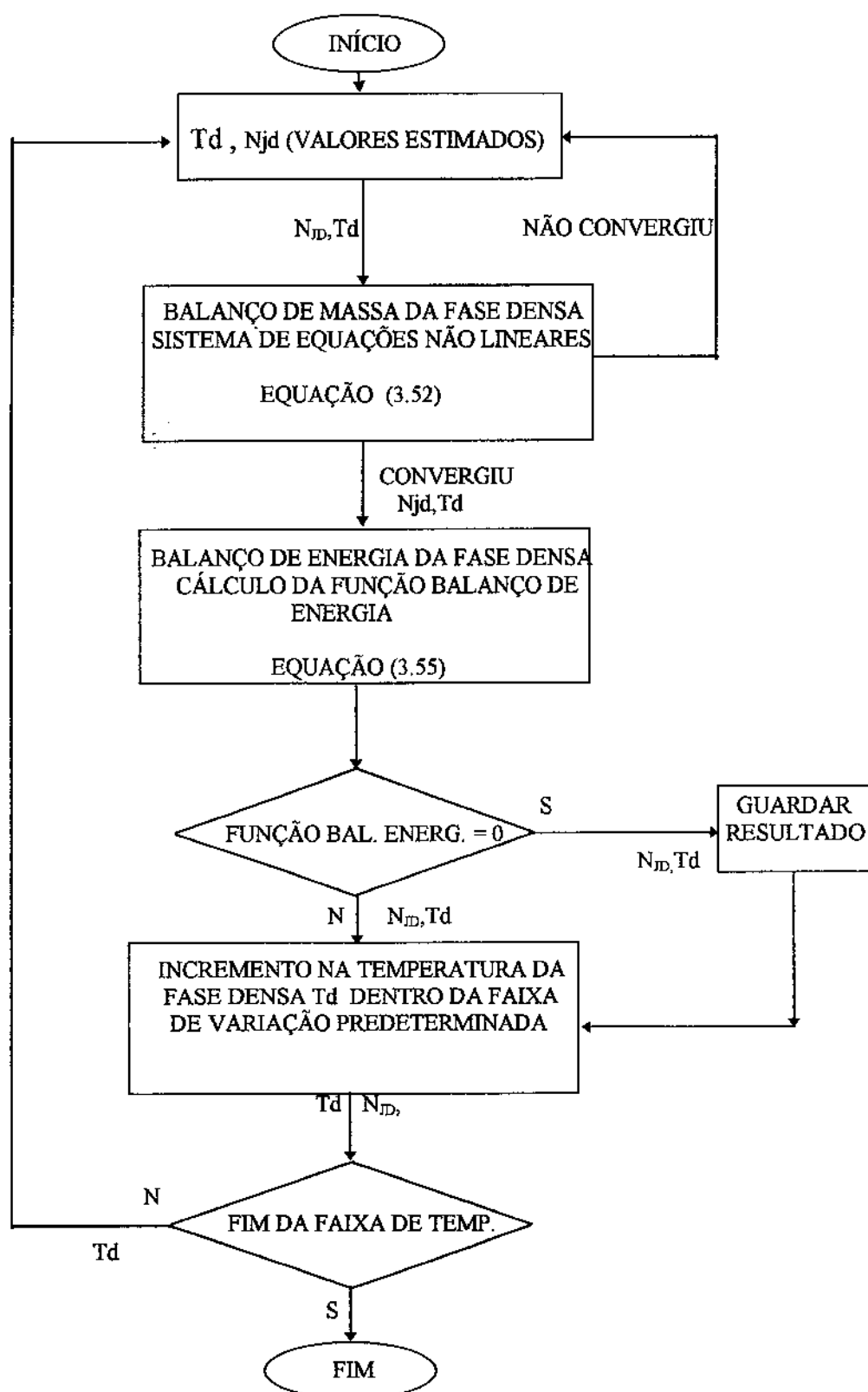


Figura 4.1 Diagrama de bloco da resolução numérica do modelo de duas fases.

#### 4.2.2 Dificuldades Numéricas

Antes de se fazer um estudo sobre o comportamento do processo em relação às variáveis operacionais, é importante destacar as dificuldades numéricas encontradas

na solução dos sistemas de equações obtidas através dos modelos de duas fases e o de mistura perfeita.

A estimativa dos valores utilizados como aproximação inicial para a composição molar da fase densa deve ser feita de forma apropriada, pois a convergência pode ser demorada ou divergir no processo de solução do sistema de equações não lineares, caso os valores para as estimativas da composição molar da fase densa, a uma dada temperatura, estejam muito afastados dos valores reais.

As dificuldades numéricas para a resolução do sistema de equações não lineares referentes ao balanço de massa para o modelo do reator de mistura perfeita (Equação 3.56) foram as mesmas encontradas na simulação do modelo de duas fases.

### 4.3 RESULTADO TÍPICO DA SIMULAÇÃO

Apresentam-se na Tabela 4.1, os parâmetros para o modelo de duas fases do primeiro dos cinco hipotéticos reatores de leito fluidizado simulados nas mesmas condições operacionais do reator de leito fixo (Figura 3.2), ou seja, mesma composição, vazão volumétrica e temperatura para a mistura gasosa de alimentação do reator. Os parâmetros foram obtidos segundo a descrição contida na Seção 3.5.

Apresentam-se também os resultados da simulação para os modelos de duas fases, sendo considerada a hipótese de redução no diâmetro equivalente da bolha em 50%, com a utilização de chicanas Geldart (1986), assim como os resultados referentes à aproximação para o reator de mistura perfeita, Tabela 4.2 e Figuras 4.2 a 4.11. Nestas figuras o eixo da abcissa corresponde à temperatura da fase densa quando se considera o modelo de duas fases ( $T = T_d$ ).

As condições operacionais fixadas para estas simulações são: temperatura de alimentação da mistura gasosa de 497,7 K; pressão no reator de 80 atm; diâmetro da partícula de 0,03 cm; e diâmetro do leito de 500 cm.

A taxa de produção de metanol (Kgmol/s) e a conversão de monóxido de carbono  $X_{co}$  utilizadas como indicativos do desempenho do reator de leito fluidizado são definidas como segue.

CONVERSÃO DE (CO) = (CO) REAGIDO / ALIMENTAÇÃO DE (CO) NO LEITO  
OU EM TODOS OS LEITOS

(CO) REAGIDO = ALIMENTAÇÃO DE (CO) NO LEITO OU EM TODOS OS LEITOS  
- SAÍDA DE (CO) NO LEITO OU EM TODOS OS LEITOS

TAXA DE PRODUÇÃO DE METANOL = VAZÃO MOLAR DE METANOL QUE  
DEIXA O LEITO OU TODOS OS LEITOS

TABELA 4.1- Parâmetros de operação para o primeiro reator de leito fluidizado.

NÚMERO DO LEITO	d <sub>eq</sub> (cm)	U <sub>o</sub> / U <sub>mf</sub>	H <sub>mf</sub> (cm)	H (cm)	ε <sub>b</sub>
1	26,0	4,29	321,0	371,3	0,14
1 (D <sub>eq</sub> /2)	13,0	4,29	321,0	392,2	0,18

TABELA 4.2- Resultados da simulação para o primeiro reator.

MODELOS	SEM CHICANAS			COM CHICANAS		
	XCO (%)	METANOL (Kmol/s)	T (K)	XCO (%)	METANOL (Kmol/s)	T (K)
DUAS FASES (T=Td)	46,29	0,2983	547	54,40	0,3564	545
CSTR	54,50	0,3596	549	54,50	0,3596	549

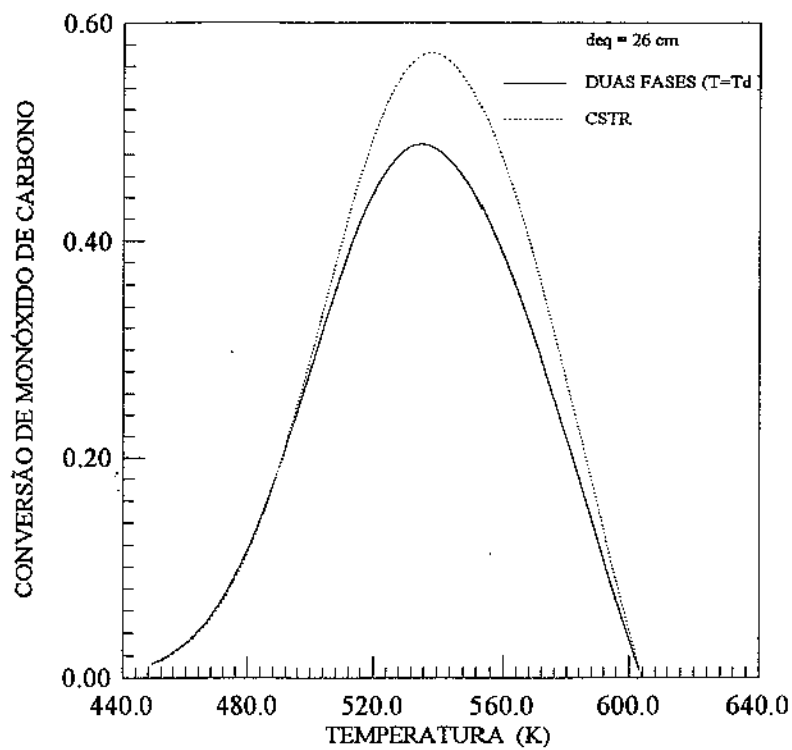


Figura 4.2 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura no reator

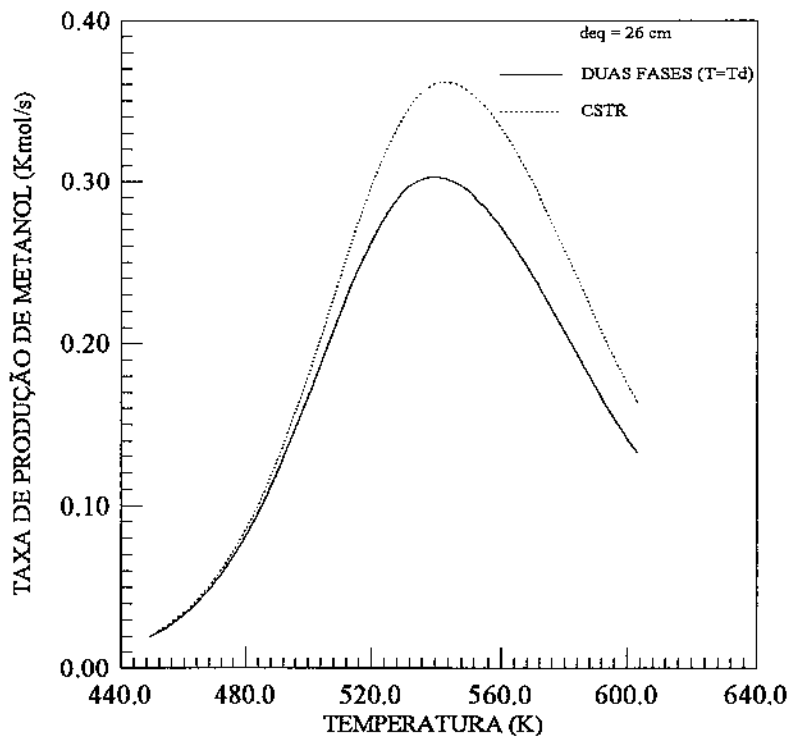


Figura 4.3 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura no reator.

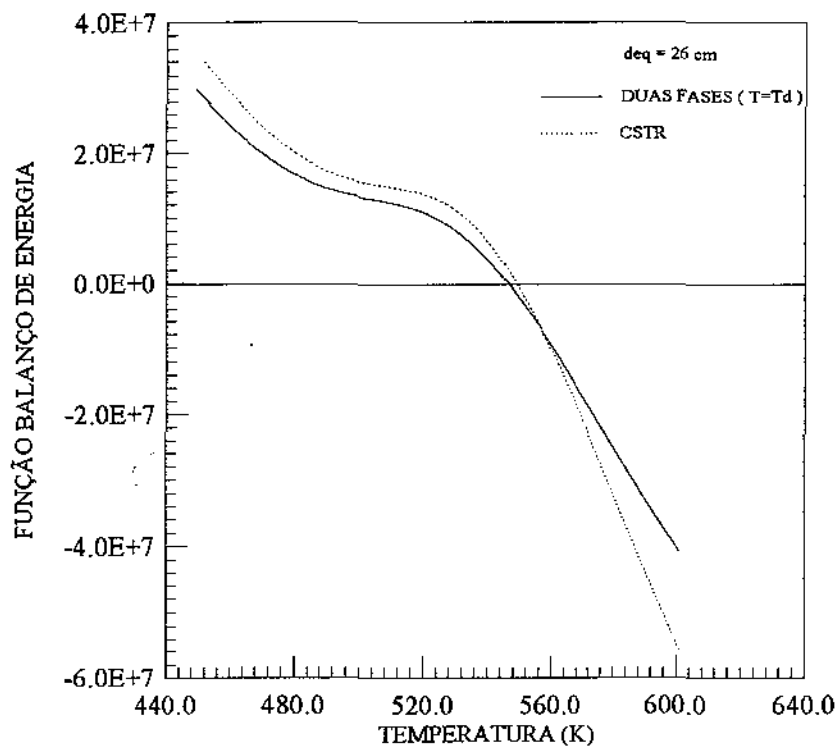


Figura 4.4 Variação da função balanço de energia com a temperatura no reator.

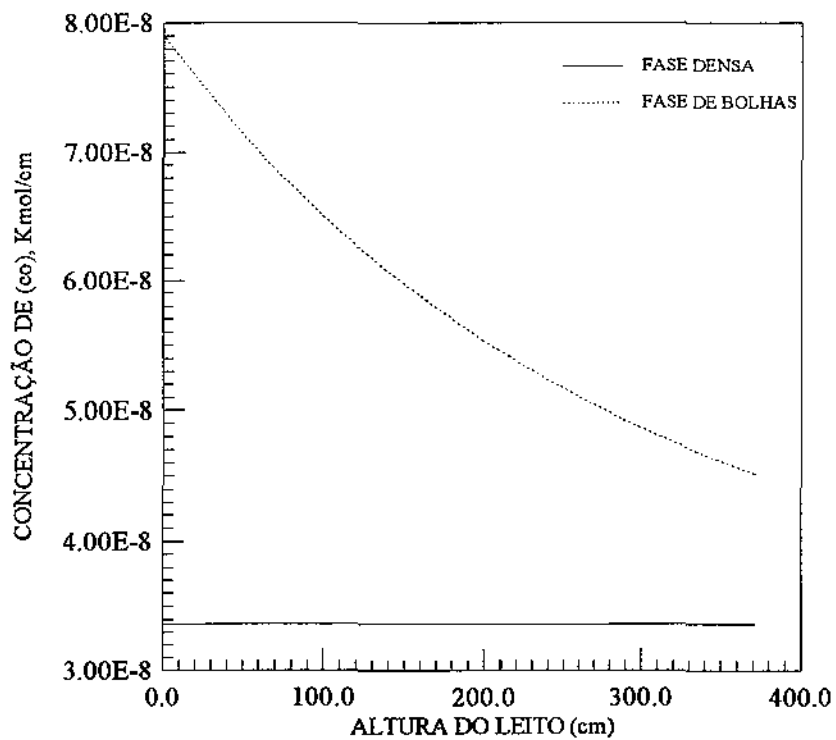


Figura 4.5 Variação da concentração de monóxido de carbono na fase densa e de bolhas com a altura do leito



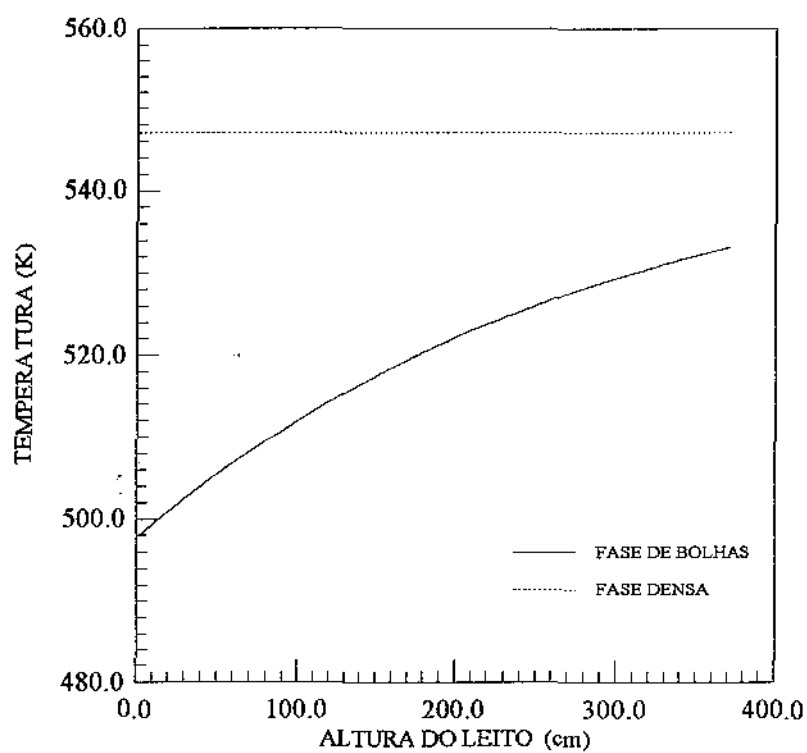


Figura 4.6 Variação da temperatura das fases densa e de bolhas com a altura do leito.

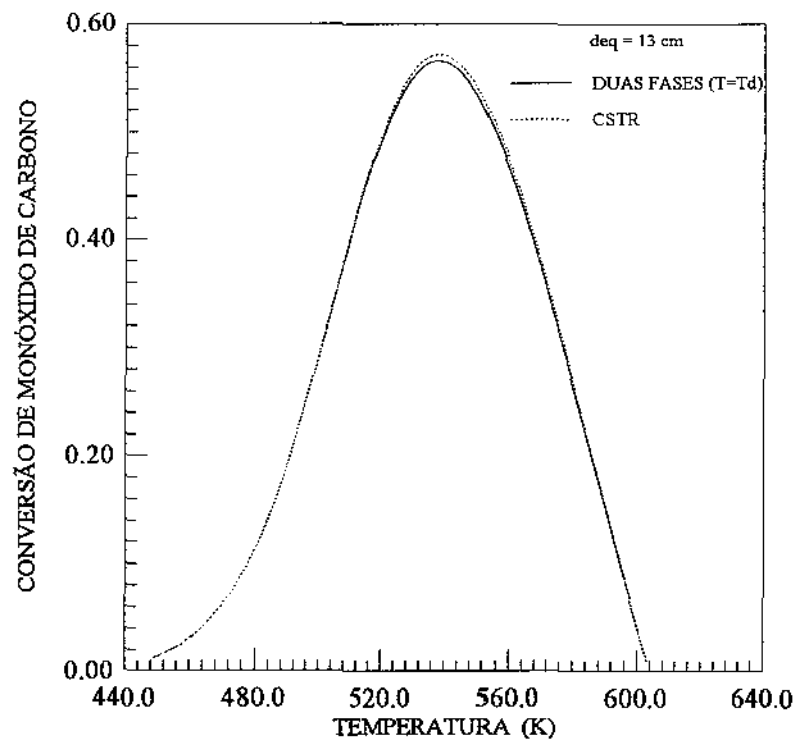


Figura 4.7 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura do reator, admitindo controle no diâmetro das bolhas.

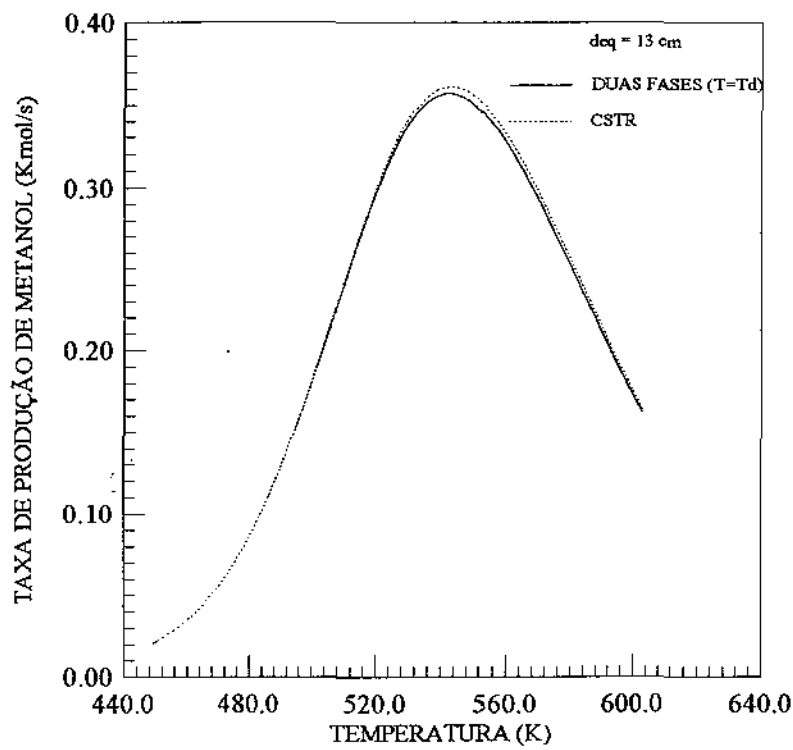


Figura 4.8 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura do reator, admitindo controle no diâmetro das bolhas.

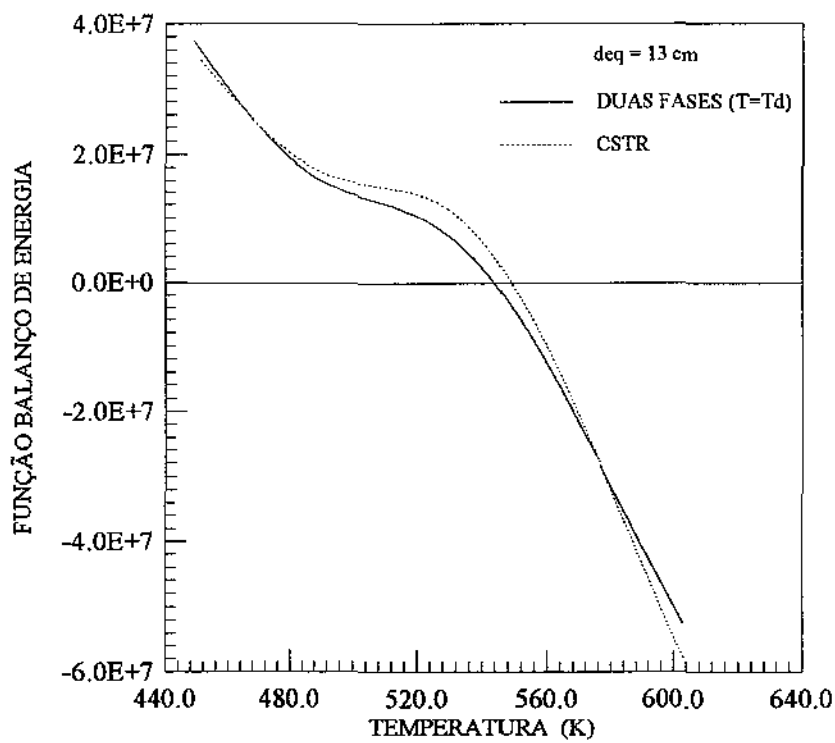


Figura 4.9 Variação da função balanço de energia com a temperatura do reator, admitindo controle no diâmetro das bolhas.

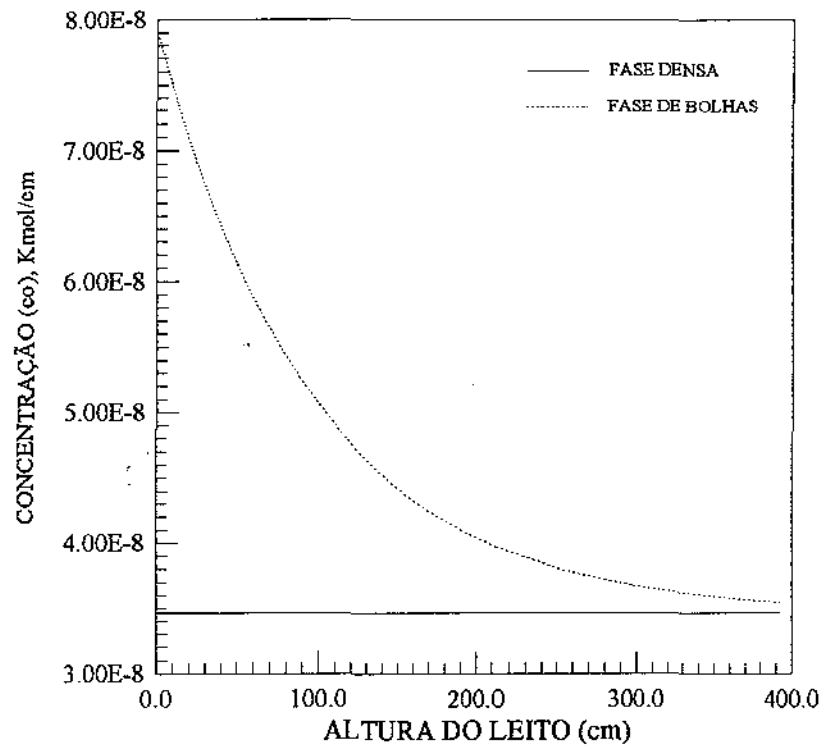


Figura 4.10 Variação da concentração de monóxido de carbono na fase densa e de bolhas com a altura do leito, admitindo controle no diâmetro das bolhas.

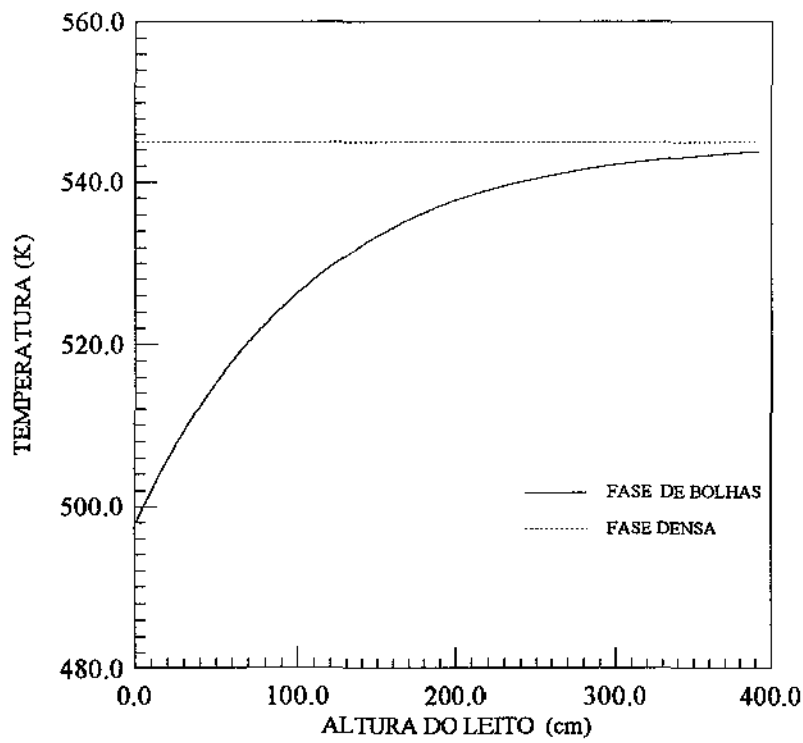


Figura 4.11 Variação da temperatura das fases densa e de bolhas com a altura do leito, admitindo controle no diâmetro das bolhas.

Verifica-se através das Figuras 4.2 a 4.11 e Tabelas 4.1 e 4.2, que utilizando-se a hipótese de chicanas para o controle do diâmetro das bolhas no modelo de duas fases, obtêm-se maiores taxas de produção de metanol. Este fato decorre de menores diâmetros de bolhas fornecerem maior área total disponível para a transferência de massa entre as fases densa e de bolhas, favorecendo o contato gás-sólido e aumentando a taxa de produção de metanol. Desta forma essa hipótese foi incorporada, neste estudo, ao modelo de duas fases para reator de leito fluidizado em regime borbulhante aplicado à produção de metanol.

Os perfis da concentração de monóxido de carbono e temperatura na fase densa e de bolhas ao longo do reator Figuras 4.5 ,4.6 e 4.10 e 4.11, demonstram que os parâmetros referentes ao comportamento das bolhas no leito, considerando o modelo de duas fases, influenciam o desempenho do reator quando não é admitido um controle para o diâmetro das bolhas.

## **4.4 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS OPERACIONAIS**

Nesta seção, é avaliado o comportamento do processo de obtenção de metanol via gás de síntese realizada num reator de leito fluidizado em relação às variáveis operacionais, uma vez que elas podem ser controladas e definidas durante a operação.

### **4.4.1 Variação da Temperatura de Alimentação da Mistura Gasosa (TF)**

A temperatura da mistura gasosa de alimentação para o reator foi variada na faixa de 450 à 550 K. Os resultados para conversão de monóxido de carbono e taxa de produção de metanol, para a simulação utilizando o modelo de duas fases, considerando o reator com diâmetro equivalente de bolha de 13 cm, diâmetro de leito de 500 cm e diâmetro de partícula de 0,03 cm, são apresentados nas Figuras 4.12 e 4.13.

Observa-se, como referido na Seção 3.7, que uma taxa de produção de metanol máxima pode ser obtida pela modificação na temperatura de alimentação da mistura gasosa, a qual altera o ponto em que a função balanço de energia cruza o eixo das abcissas em zero, indicando o estado estacionário para o reator. Desta forma,

selecionou-se para o primeiro reator a temperatura de alimentação da mistura gasosa como 500 K.

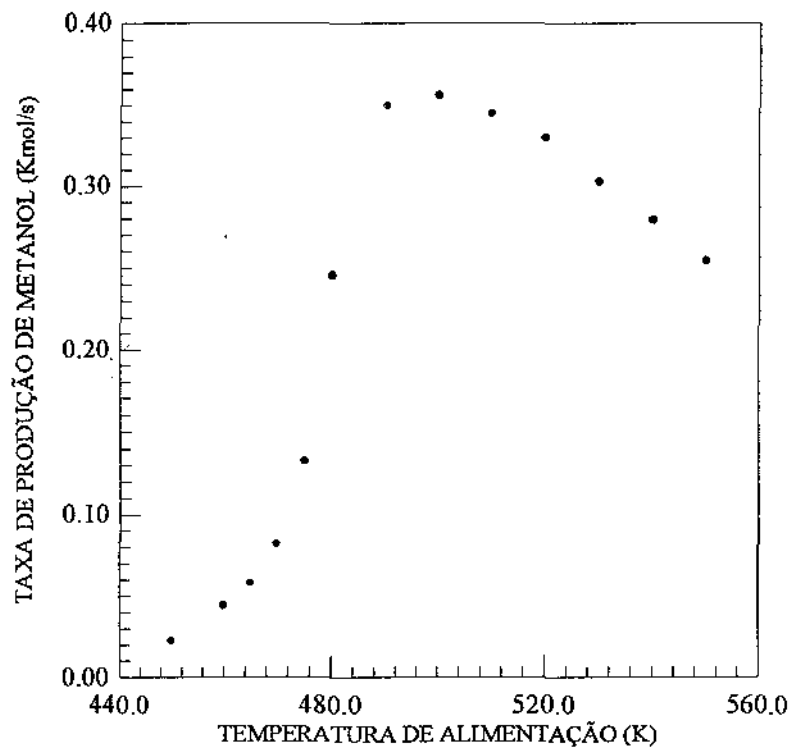


Figura 4.12 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura de alimentação da mistura gasosa para o reator.

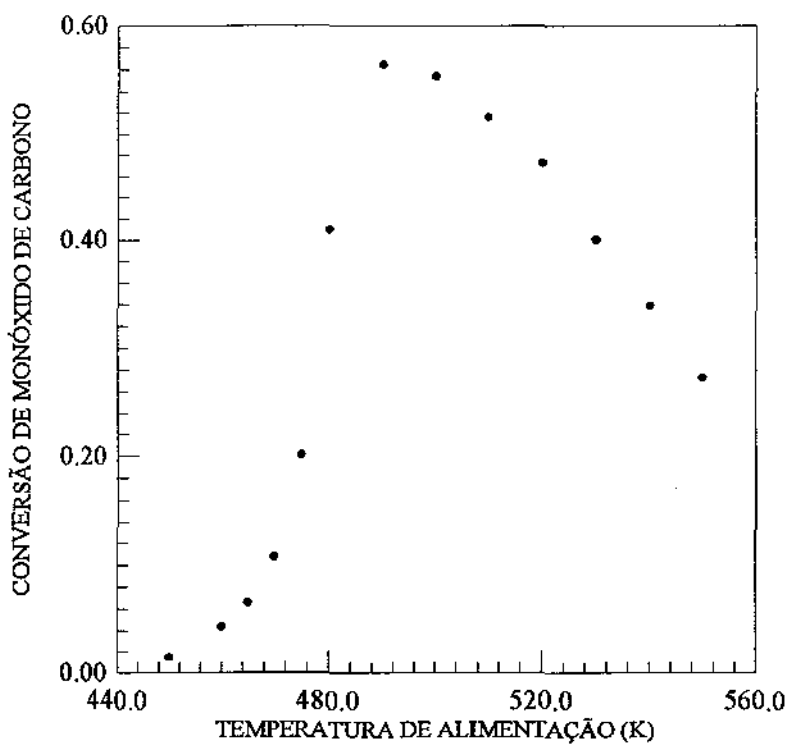


Figura 4.13 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura de alimentação da mistura gasosa para o reator.

#### 4.4.2 Variação do Diâmetro da Partícula

Estudou-se o efeito da variação do diâmetro da partícula no processo de obtenção de metanol a partir do gás de síntese, realizado no reator de leito fluidizado em regime borbulhante, variando-se este de 0,02 a 0,05 cm. Os resultados são apresentados na Tabela 4.3 e Figuras 4.14 a 4.16.

Para os diâmetros de partículas de 0,03, 0,04 e 0,05 cm, a taxa de produção de metanol e a conversão de monóxido de carbono não sofreram variações significativas.

Para o diâmetro de partícula de 0,02 cm, ocorreu redução na conversão de monóxido de carbono e taxa de produção de metanol, devido ao diâmetro equivalente de bolha e à velocidade de ascensão das bolhas no leito, que provocam um menor contato entre o gás no interior da bolha e as partículas de catalisador.

Não foram utilizadas partículas muito pequenas ( $\leq 0,02$  cm) na simulação, porque tais partículas (com massa específica de  $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) são de difícil fluidização, pois se enquadram na classe C de partículas segundo a classificação Geldart (1983).

Na modelagem e simulação de todos os cinco reatores de leito fluidizado para produção de metanol através do gás de síntese, escolheu-se o diâmetro de partícula de 0,03 cm.

TABELA 4.3- Parâmetros para o primeiro reator de acordo com a variação no diâmetro das partículas.

$D_p$ (cm)	$D_{eq}$ (cm)	H (cm)	$H_{mf}$ (cm)	$U_o/U_{mf}$ (cm/s)	$U_b$ (cm/s)	$\epsilon_b$
0,02	14,3	408,2	328,9	7,66	104,5	0,2
0,03	13,0	392,2	321,0	4,29	98,2	0,18
0,04	11,9	376,5	315,6	3,08	91,8	0,16
0,05	10,8	364,2	311,7	2,57	85,8	0,15

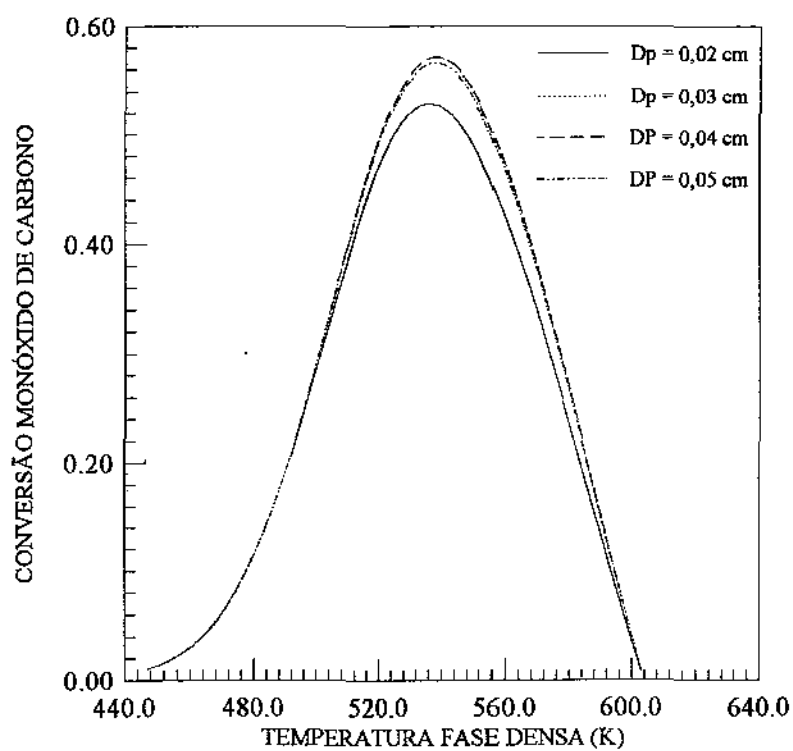


Figura 4.14 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura fase densa.

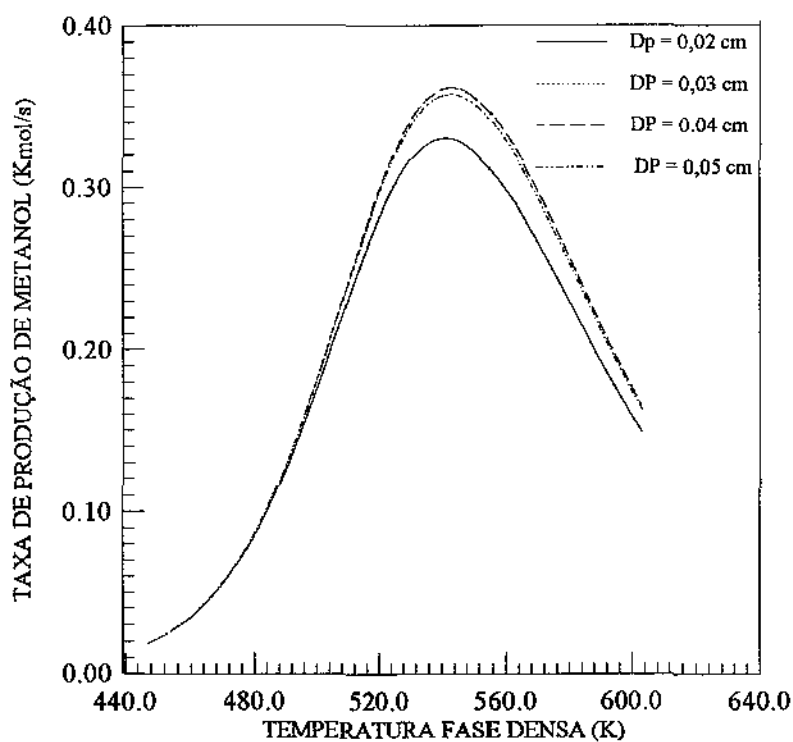


Figura 4.15 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura fase densa.

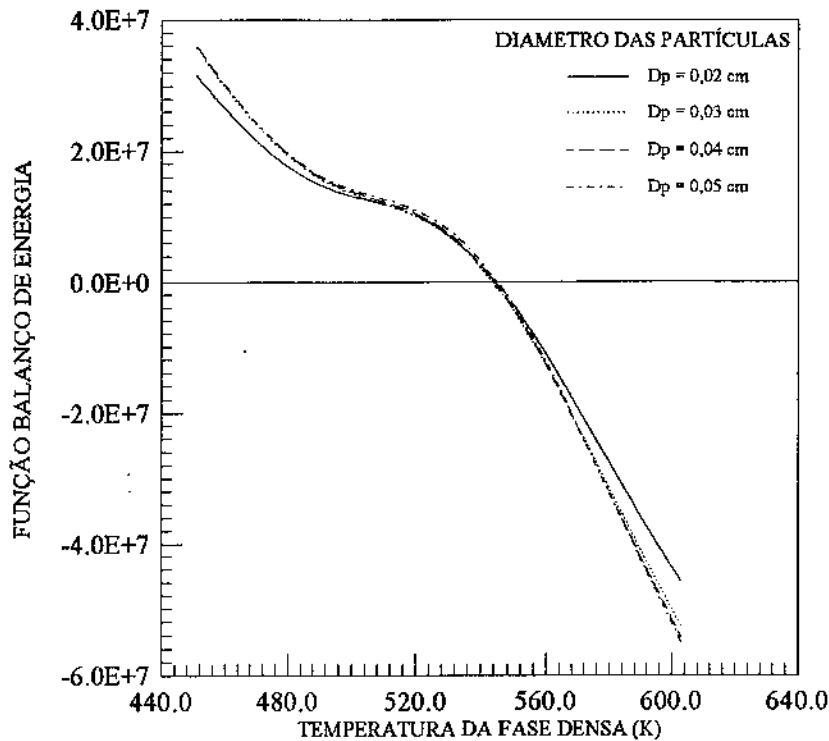


Figura 4.16 Variação da função balanço de energia com a temperatura fase densa.

#### 4.4.3 Variação no Diâmetro da Bolha ( $d_b$ )

A variação no diâmetro de bolha no leito fluidizado é função da velocidade superficial do gás, do diâmetro e altura do leito, geometria do distribuidor e interação entre as bolhas, como mencionado na Seção 3.5.6.

Dos resultados apresentados nas Seções 4.3 e 4.4.2, pode-se observar que, para diâmetros de bolhas elevados e conseqüentemente elevada velocidade de ascensão das bolhas no leito, ocorre diminuição no desempenho do processo, visto que este fato favorece a passagem do gás no interior das bolhas através do leito sem o contato com as partículas de catalisador.

### 4.5 INFLUÊNCIA DAS VARIÁVEIS DE PROJETO

#### 4.5.1 Diâmetro do Conversor

A sensibilidade no desempenho do reator de leito fluidizado para produção de metanol, em relação à variação no diâmetro do leito, foi verificada calculando-se a



função balanço de energia, taxa de produção de metanol e conversão de monóxido de carbono para diâmetros de 400, 500, 600, 700 cm, sendo que os resultados das simulações são apresentados nas Figuras 4.17 a 4.19. Para cada caso, a massa do catalisador foi mantida constante, assim como a vazão da mistura gasosa de alimentação.

A variação do diâmetro do leito altera a altura de mínima fluidização  $H_{mf}$  e, conseqüentemente, a altura de leito expandido  $H$ , como pode ser observado através Tabela 4.5.

TABELA 4.5- Parâmetros para o primeiro reator de acordo com a variação no diâmetro do leito.

D (cm)	$D_{eq}$ (cm)	H (cm)	$H_{mf}$ (cm)	$U_o/U_{mf}$ (cm/s)	$U_b$ (cm/s)	$\epsilon_b$
400	23,9	642,0	501,4	6,54	139,5	0,21
500	13,0	392,2	321,0	4,29	98,2	0,18
600	8,06	259,9	222,,8	3,17	73,7	0,14
700	5,18	184,0	163,7	2,53	56,9	0,11

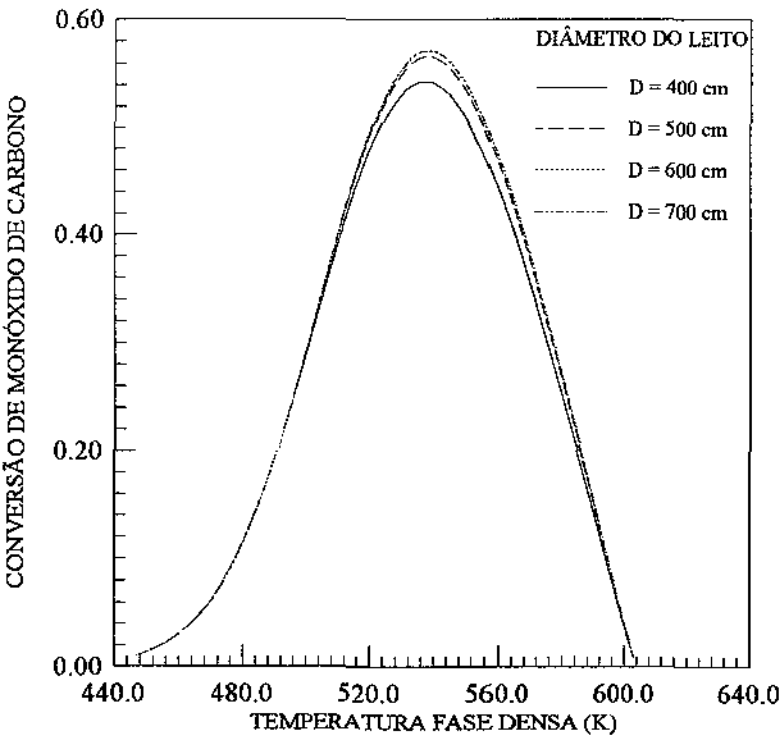


Figura 4.17 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura fase densa .

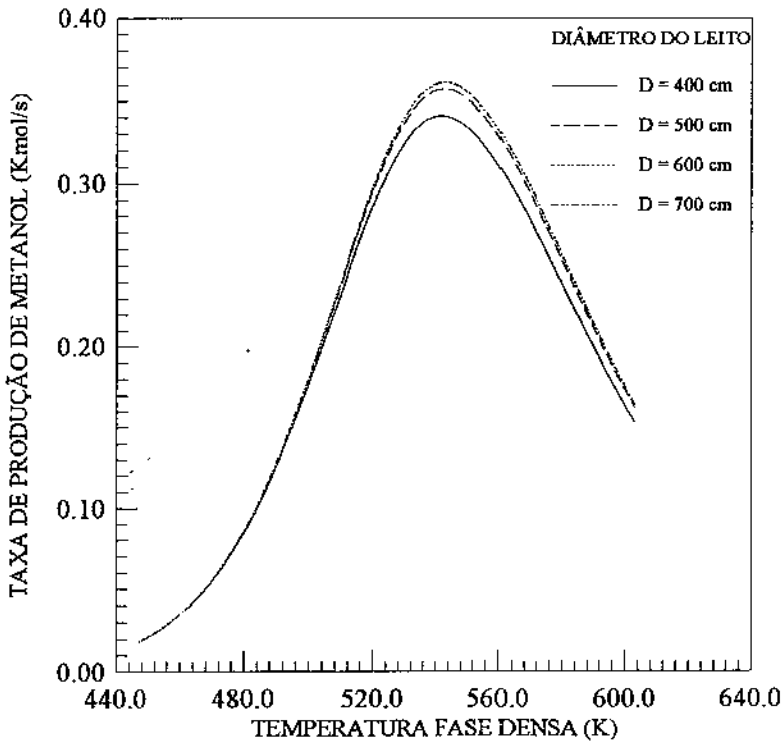


Figura 4.18 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura fase densa.

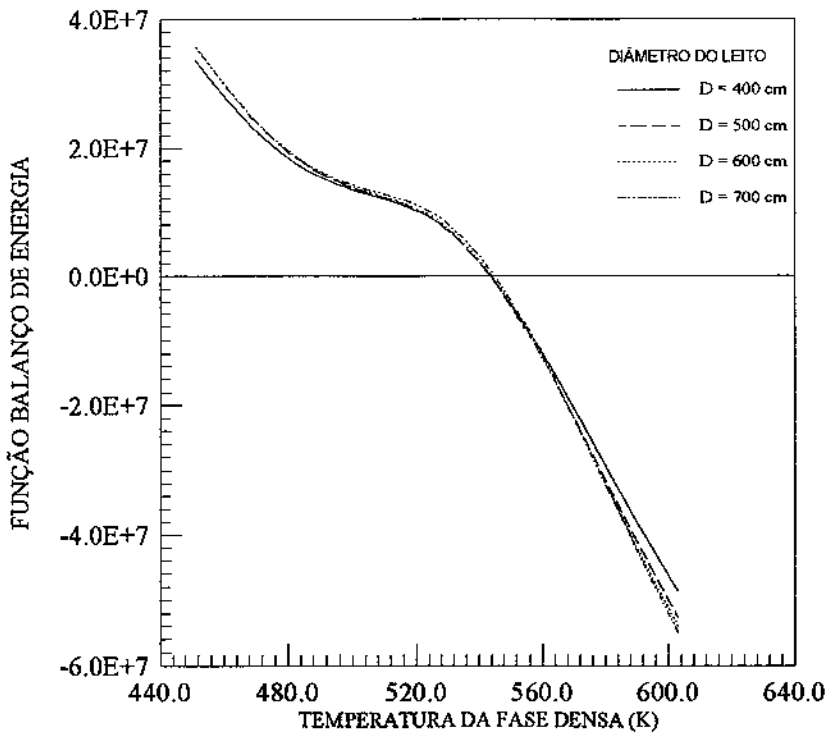


Figura 4.19 Variação da função balanço de energia com a temperatura da fase densa.

O desempenho do reator de leito fluidizado é influenciado, mediante a variação no seu diâmetro, de duas maneiras: para a mesma vazão volumétrica do gás de alimentação, um decréscimo no diâmetro do reator (e conseqüentemente um decréscimo de seção transversal ) aumenta a velocidade superficial do gás  $U_o$ . Isto, por sua vez, causa aumento no tamanho das bolhas, o que diminui a área total disponível para a transferência de massa entre as fases densa e bolha. Por outro lado, uma área da seção transversal pequena (para mesma quantidade de catalisador) resulta em maior leito, aumentando o tempo de contato entre reagentes e catalisadores, favorecendo o desempenho do reator. Aumentando-se o diâmetro do leito, observa-se decréscimo do tamanho das bolhas, o que aumenta a área total disponível para transferência de massa entre as fases; por outro lado, ocorre diminuição da altura do leito, diminuindo o tempo de contato entre reagentes e catalisadores.

Observa-se, através das Figura 4.17 à 4.19, que somente com diâmetro de 400 cm a taxa de produção de metanol e a conversão de monóxido de carbono apresentaram variação significativa. Este fato decorre do diâmetro e velocidade de ascensão das bolhas no leito serem maiores, em relação às obtidas para os outros diâmetros.

Selecionou-se o diâmetro de 500 cm para o primeiro leito fluidizado e por uma questão de uniformidade, estendeu-se esta dimensão para os quatro leitos fluidizados subsequentes.

## 4.6 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE TODOS OS REATORES

A operação adiabática do reator de leito fluidizado foi otimizada de tal modo que o desempenho de cada leito fosse obtido com a temperatura da fase densa, que correspondesse à taxa de produção máxima de metanol. Para isso, a corrente de saída de cada leito é misturada com a descarga de gás quente e a temperatura desta mistura gasosa é ajustada pelo aquecimento ou resfriamento, para uma temperatura de alimentação que forneça uma produção máxima de metanol no leito posterior (Figura 4.20) obtida pelo procedimento descrito na Seção 4.4.1.

A modelagem e simulação do processo de mistura com resfriamento ou aquecimento da corrente de saída do reator com a descarga de gás quente não foi realizada porque supôs-se sempre possível o fornecimento ou retirada do calor necessário ao ajuste da temperatura de alimentação para o próximo reator.

As Figuras 4.21 a 4.35 mostram os resultados para a conversão de monóxido de carbono, a taxa de produção de metanol e a função balanço de energia contra a temperatura de fase densa para os cinco leitos, para o modelo de duas fases e a aproximação para o reator de mistura perfeita. Na Tabela 4.6 e 4.7 estão descritos os parâmetros de operação, a conversão de monóxido de carbono e produção de metanol para cada leito.

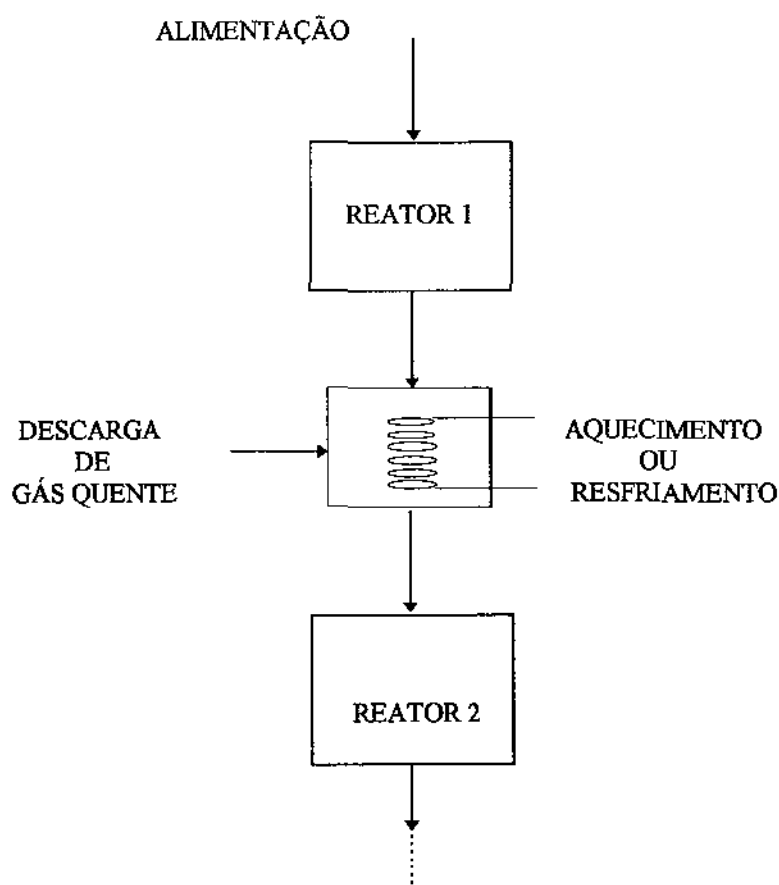


Figura 4.20 Esquema de operação para os cinco reatores de leito fluidizado arranjados em série.

TABELA 4.6- Parâmetros de operação para os cinco reatores arranjados em série.

NÚMERO DO LEITO	$D_{eq}$ (cm)	$U_b$ (cm/s)	$U_o/U_{mf}$ (cm/s)	$H_{mf}$ (cm)	H (cm)	$\varepsilon_b$
1	13,0	98,2	4,29	321,0	392,2	0,18
2	12,0	100,5	5,21	240,0	312,7	0,23
3	13,9	114,5	6,67	243,0	334,7	0,27
4	17,4	131,9	8,06	282,0	401,4	0,29
5	20,8	147,4	9,23	324,0	469,6	0,31

TABELA 4.7- Resultados da simulação para os cinco reatores

REATOR	MODELO DUAS FASES			MODELO MISTURA PERFEITA		
	CONVERSÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO	TAXA DE PRODUÇÃO DE METANOL	TEMPERATURA DA FASE Densa( $T_d$ )	CONVERSÃO DE MONÓXIDO DE CARBONO	TAXA DE PRODUÇÃO DE METANOL	TEMPERATURA NO REATOR
	(%)	(Kmol/s)	K	(%)	(Kmol/s)	K
1	55,48	0,3636	544	54,49	0,3598	549
2	39,55	0,5197	533	41,30	0,5221	535
3	31,11	0,6652	533	31,01	0,6743	535
4	29,18	0,8253	532	30,57	0,8378	533
5	29,07	0,9821	526	29,83	0,9995	527

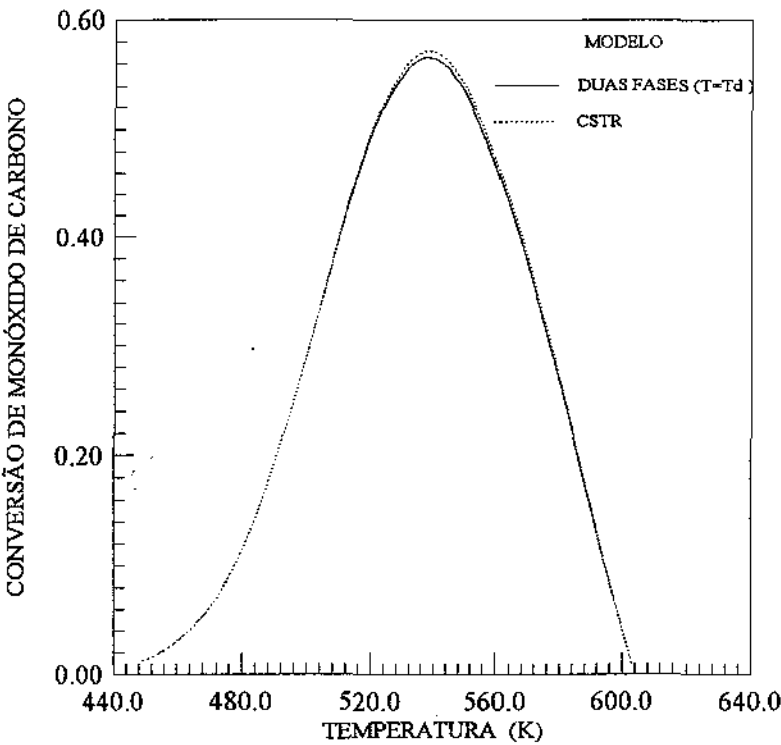


Figura 4.21 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura no 1º reator.

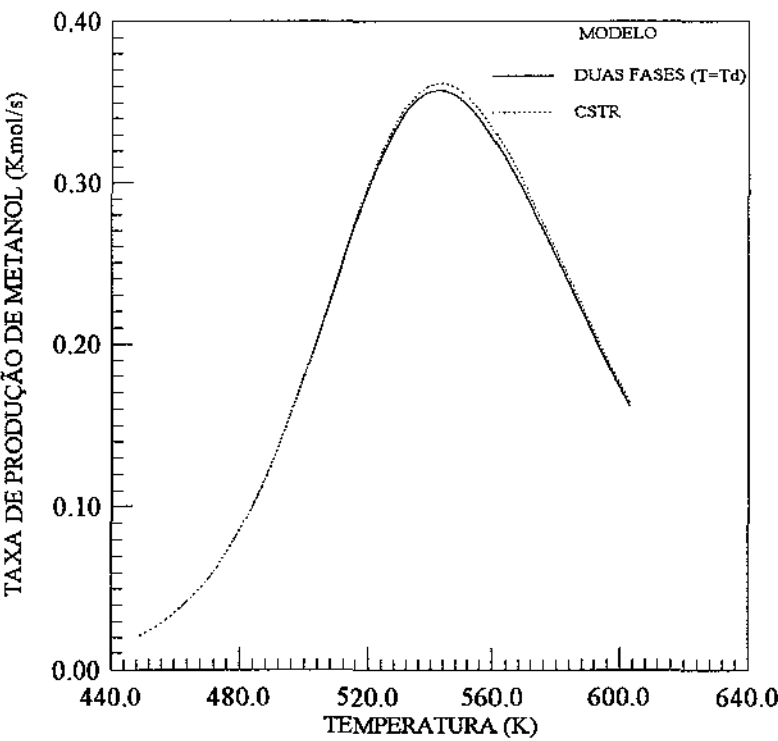


Figura 4.22 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura no 1º reator.

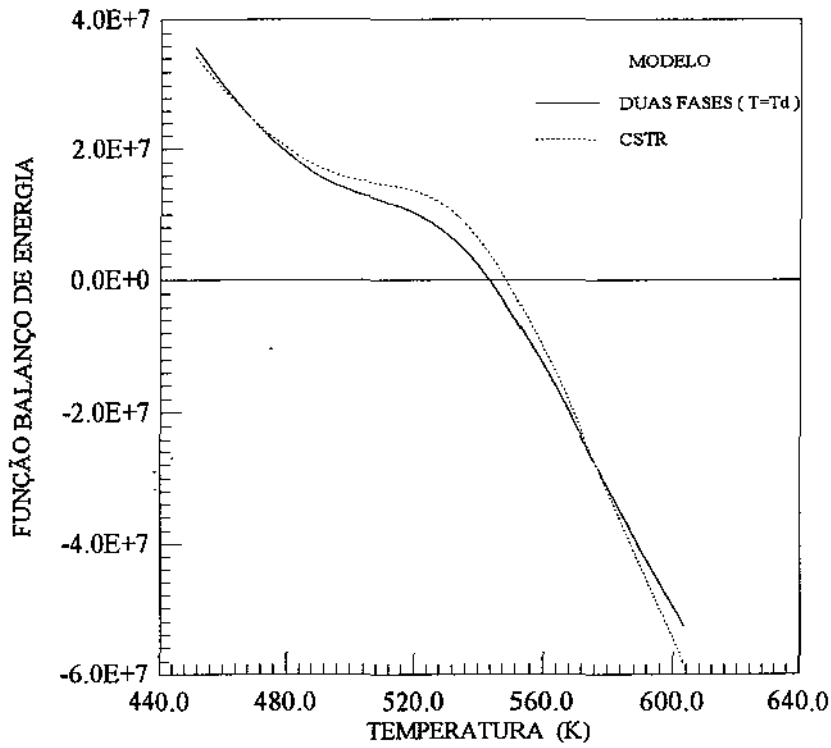


Figura 4.23 Variação da função balanço de energia com a temperatura no 1º reator.

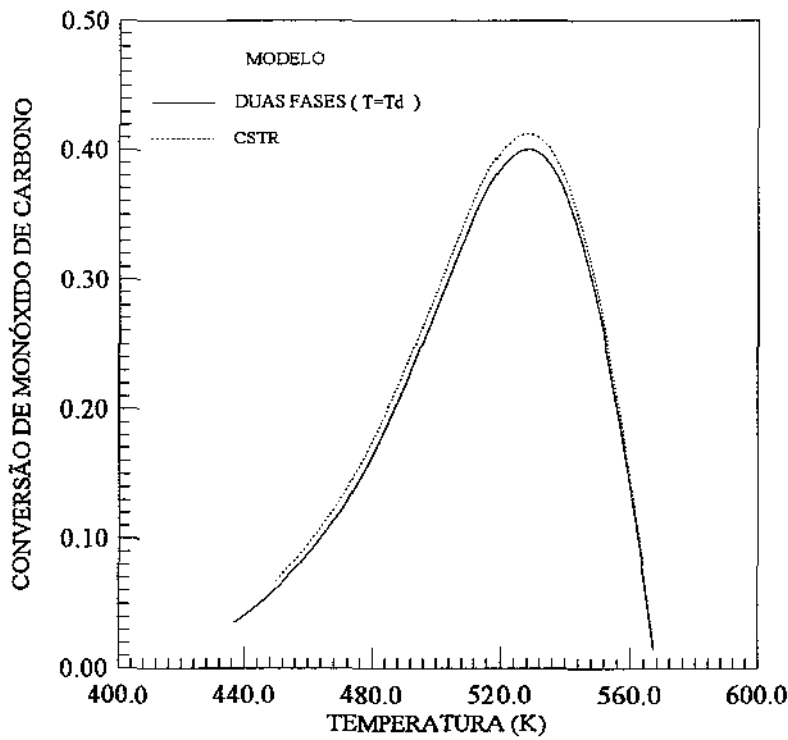


Figura 4.24 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura no 2º reator.

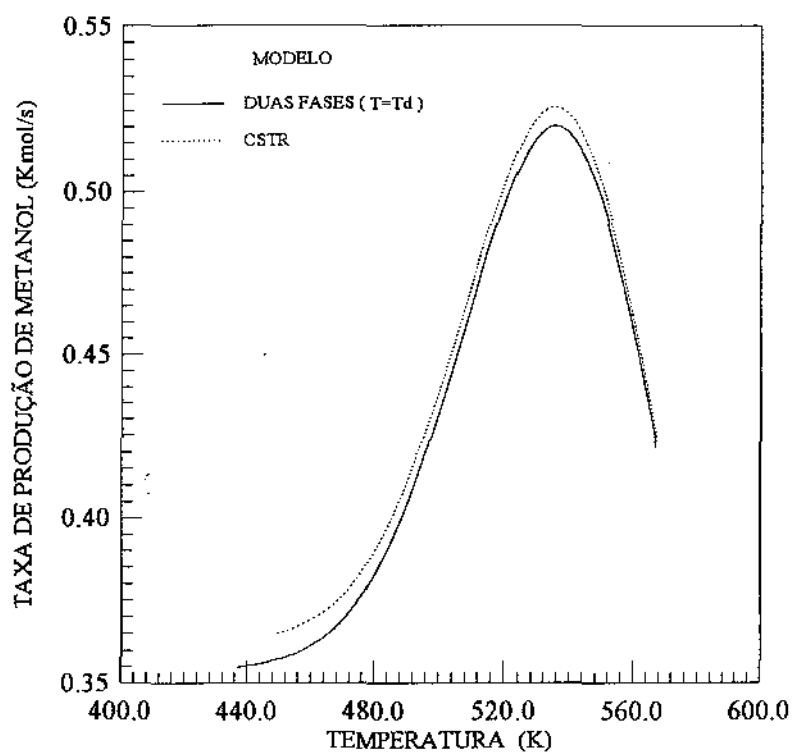


Figura 4.25 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura no 2º reator.

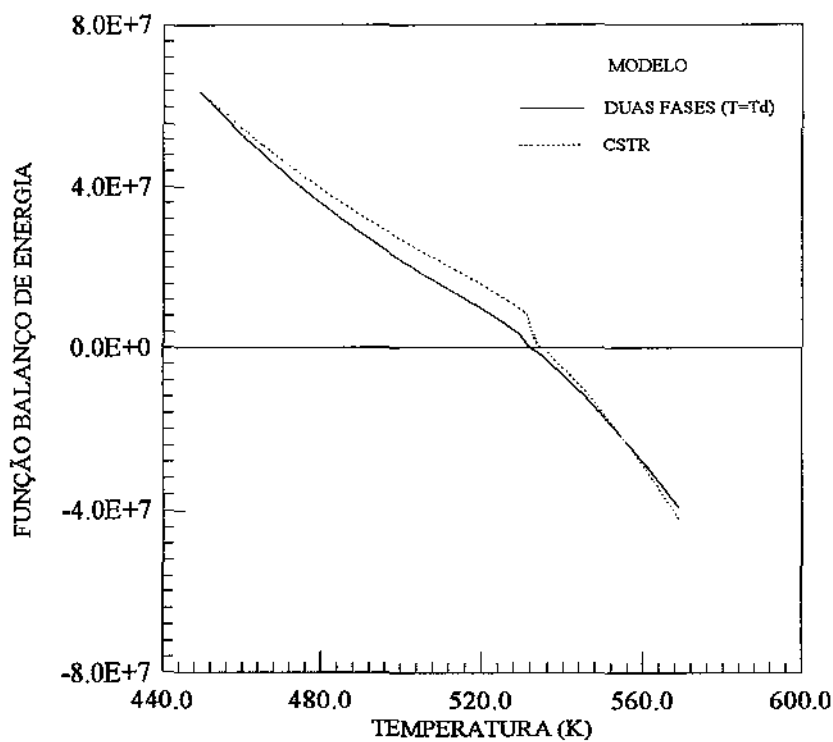


Figura 4.26 Variação da função balanço de energia com a temperatura no 2º reator.



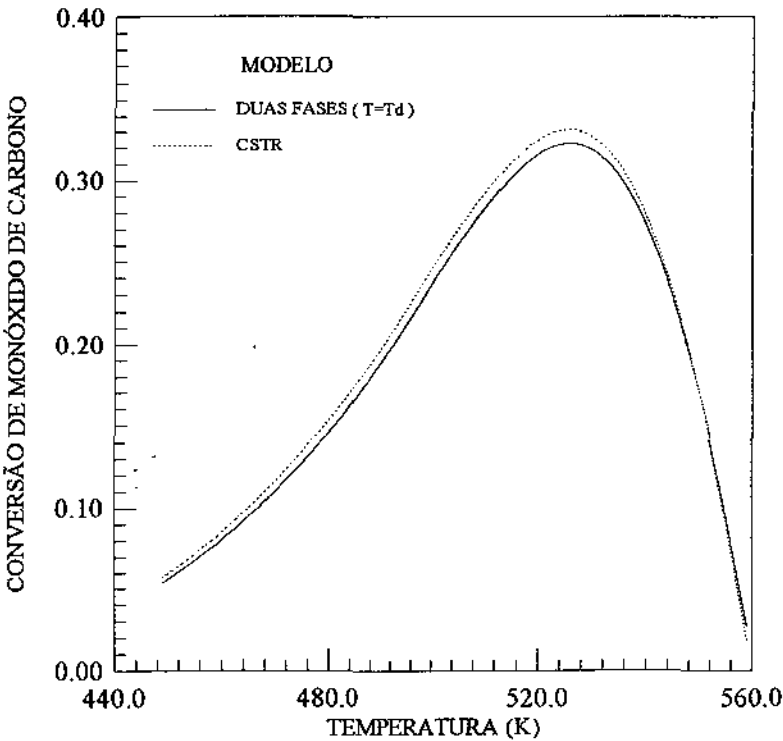


Figura 4.27 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura no 3º reator.

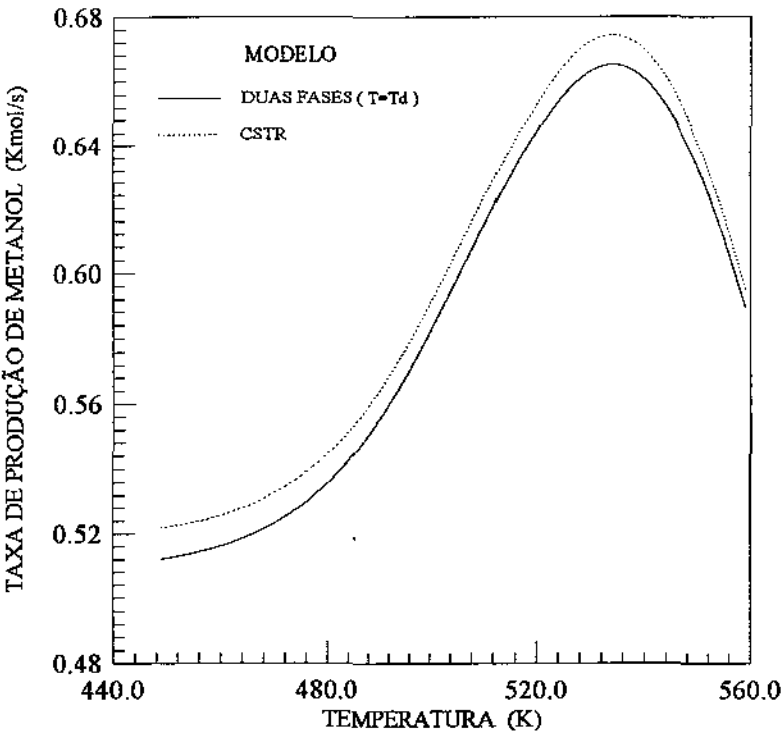


Figura 4.28 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura no 3º reator.

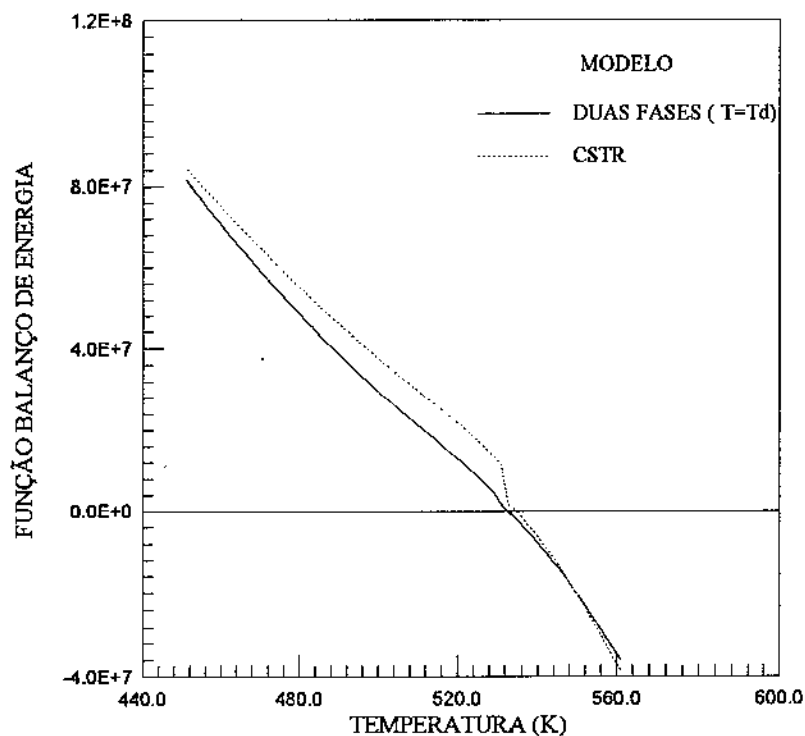


Figura 4.29 Variação da função balanço de energia com a temperatura no 3º reator.

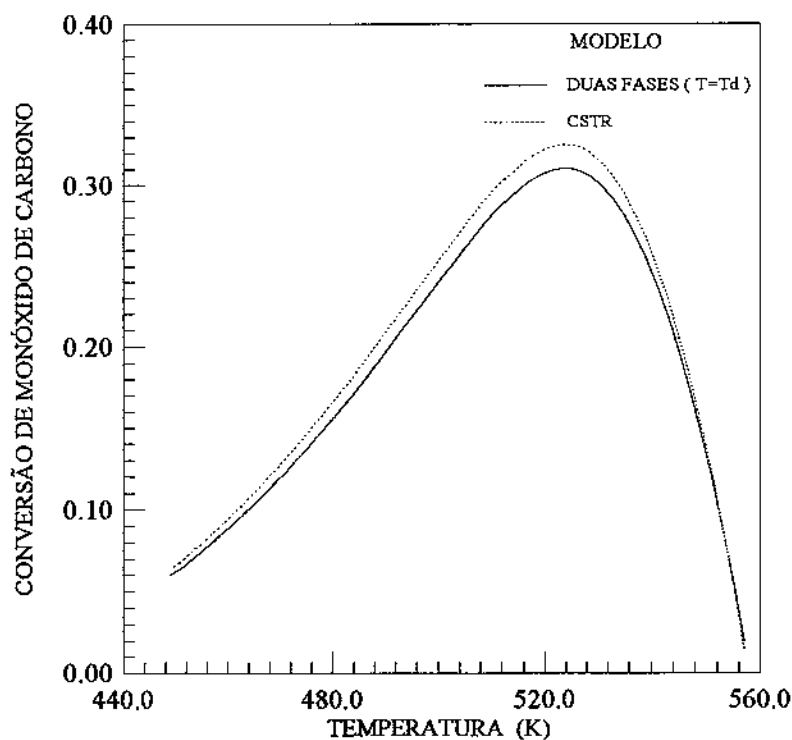


Figura 4.30 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura no 4º reator.

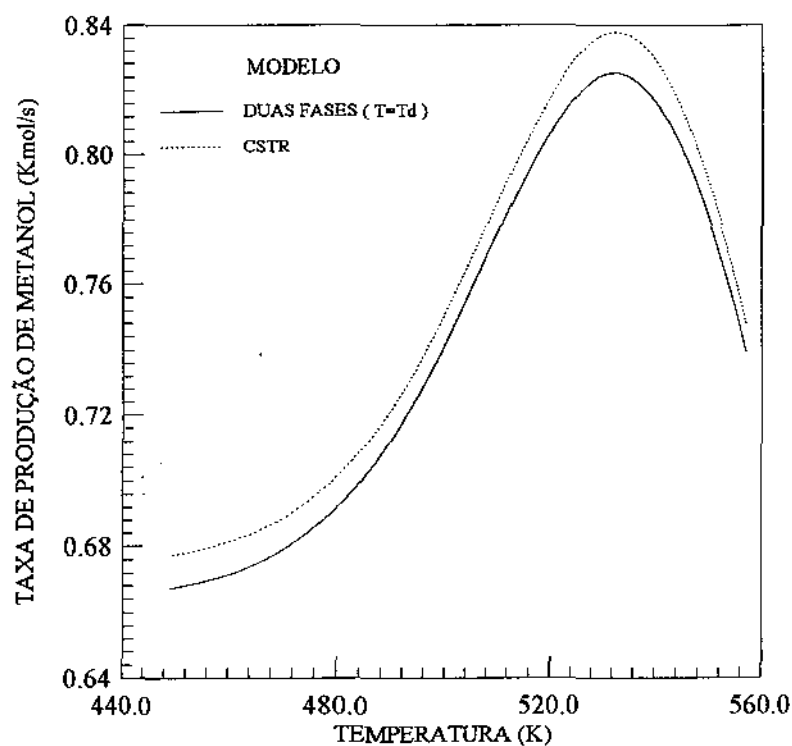


Figura 4.31 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura no 4º reator.

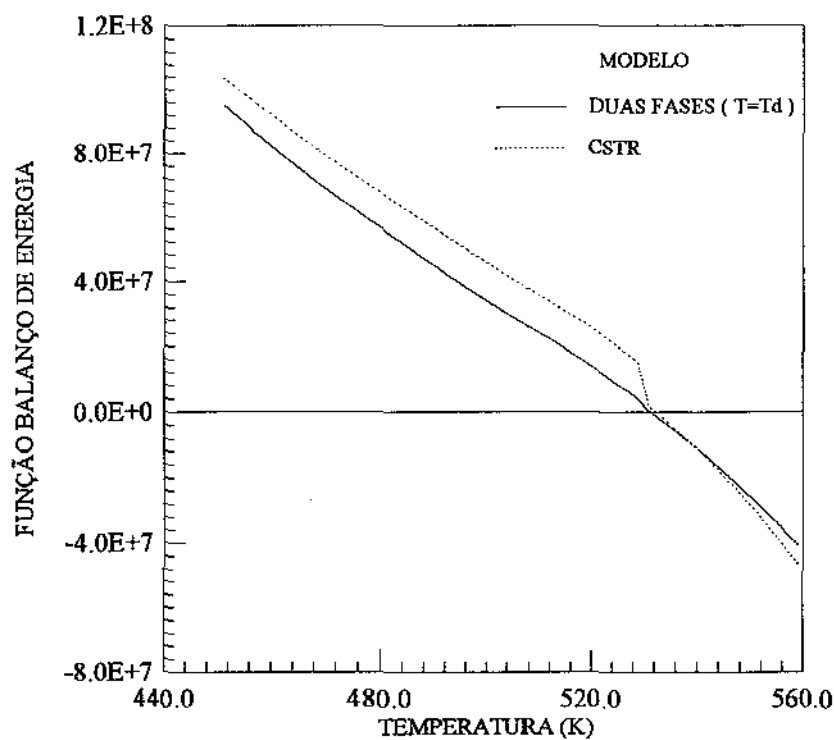


Figura 4.32 Variação da função balanço de energia com a temperatura no 4º reator.

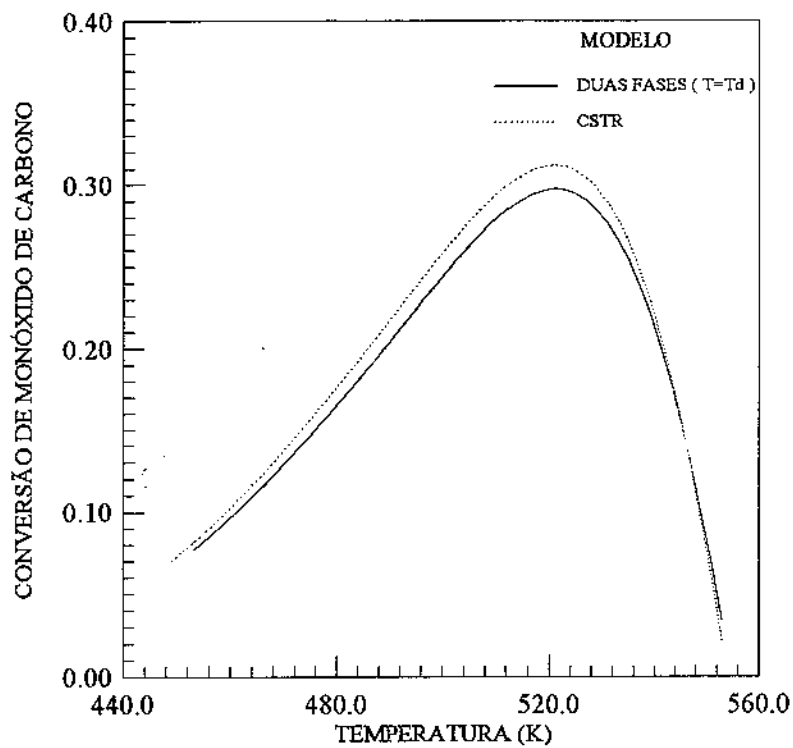


Figura 4.33 Variação da conversão de monóxido de carbono com a temperatura para o 5º reator.

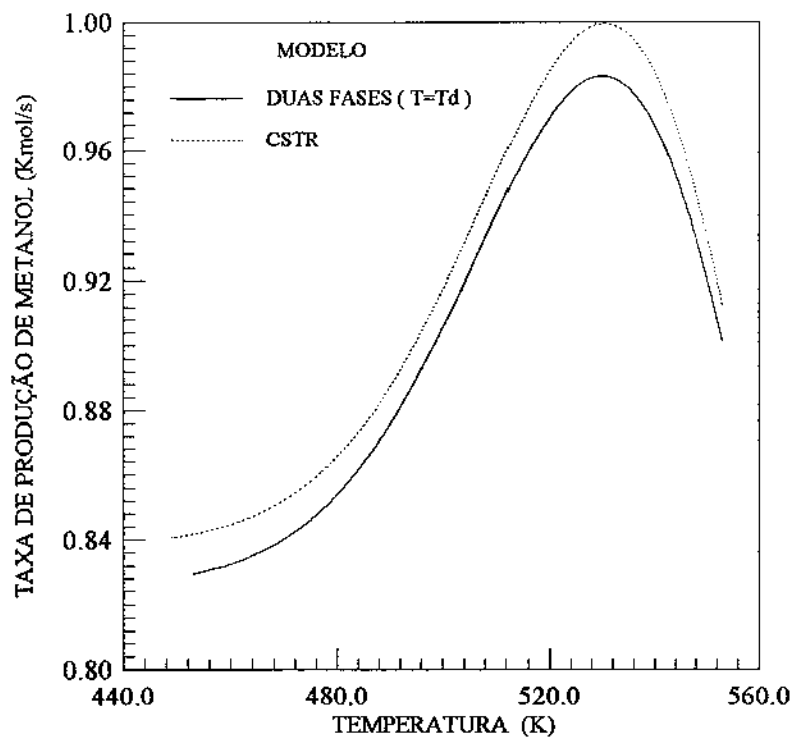


Figura 4.34 Variação da taxa de produção de metanol com a temperatura no 5º reator.

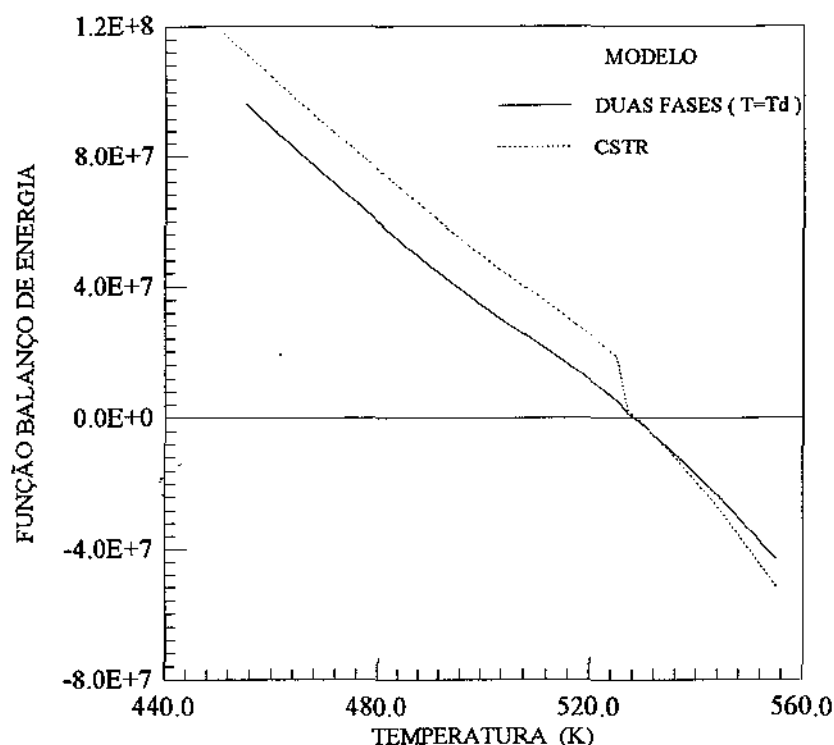


Figura 4.35 Variação da função balanço de energia com a temperatura no 5º reator.

Os resultados obtidos na modelagem e simulação do reator de leito fluidizado em regime borbulhante aplicado à produção de metanol indicam, quando da utilização do modelo de duas fases, uma taxa máxima de produção de metanol de 0,9821 Kgmol/s ou cerca de 2714 MTPD ( Toneladas Métricas por Dia de Operação ), para uma conversão total de monóxido de carbono de 71,1%; enquanto que na utilização da aproximação para o reator mistura perfeita obteve-se uma taxa máxima de produção de metanol de 0,9994 Kmol/s ( 2760 MTDP), para uma conversão total de monóxido de carbono de 72,2% .

Conforme Wagialla e Elnashaie (1991), a taxa de produção máxima de metanol obtida no reator de leito fixo considerado como parâmetro de comparação neste estudo, é de 0,787 Kgmol/s (2175 MTD) com uma conversão máxima de monóxido de carbono de 63,08%. Desta forma, a tecnologia de leito fluidizado representa uma melhora, significativa na taxa de produção de metanol, da ordem de 24,8%, quando é utilizado o modelo de duas fases, e de 26,9% quando se utiliza a aproximação para o modelo de mistura perfeita.

O melhor desempenho do reator de leito fluidizado aplicado à produção de metanol a partir do gás de síntese é devido as seguintes vantagens:

### 1) Tamanho das partículas

Para a dimensão das partículas de catalisador utilizadas no reator de leito fluidizado, o fator de eficiência é unitário, enquanto que a resistência à difusão nos poros ( transferência de massa e calor ) podem reduzir o fator de efetividade no leito fixo para 0,5 ou 0,7 ( Kuczynski e outros, 1987 a,b). Partículas de dimensões menores não podem ser utilizadas no reator de leito fixo, porque causam queda de pressão excessiva.

### 2) Isotermicidade no leito

A isotermicidade do reator de leito fluidizado tem grande vantagem sobre as condições ótimas de operação em contrapartida às condições operacionais no reator de leito fixo, nas quais existe um perfil de temperatura.

## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O objetivo deste trabalho foi o de investigar a viabilidade técnica da utilização da tecnologia de leito fluidizado em regime borbulhante aplicada à produção de metanol a partir do gás de síntese. Para isto, foi modelado e simulado um reator de leito fluidizado em regime borbulhante, com a mesma massa de catalisador, mesma cinética e iguais condições operacionais utilizadas na modelagem de um reator de leito fixo, tomado como referência para comparação de desempenho entre as duas tecnologia, aplicadas ao referido processo.

A análise dos resultados obtidos nas simulações, apresentados no Capítulo 4, leva às seguintes conclusões:

- A taxa de produção de metanol, a partir do gás de síntese, utilizando-se a tecnologia de leito fluidizado em regime borbulhante, com o modelo de duas fases, mostrou ser 24,8 % superior à produção obtida quando se utiliza a tecnologia de leito fixo, para as condições operacionais utilizadas e para o tipo de reação considerada. Assim sendo, a utilização do leito fluidizado para produção de metanol mostrou ser vantajosa, com um aumento significativo de produção. Entretanto, para a utilização definitiva desta tecnologia é necessário ainda o estudo da viabilidade econômica, assim como a realização de ensaios experimentais para o completo conhecimento do processo.

- Para o sistema utilizado, observou-se que os resultados obtidos na simulação do modelo de mistura perfeita forneceram uma aproximação razoável apresentando um erro relativo de 1,77% em relação ao modelo de duas fases, o qual é mais rigoroso. Isto demonstra a vantagem de utilização do modelo de mistura perfeita para cálculos preliminares do desempenho do reator, visto que o sistema de equações gerados e a quantidade de informações requeridas nesta aproximação é reduzida e muito menos complexa.

- Observa-se que o controle do diâmetro das bolhas no leito deve ser feito no sentido de limitar o tamanho das mesmas, uma vez que é conveniente uma maior área total disponível para transferência de massa e calor, principalmente quando o tipo de partículas utilizadas (classe B ) favorece o crescimento excessivo das bolhas.

- Outro estudo que deve ser realizado é quanto ao comportamento dinâmico do sistema de leito fluidizado, com vistas ao estabelecimento de esquemas de controle



## APÊNDICE A

### SELEÇÃO E DIMENSIONAMENTO DO DISTRIBUIDOR DE GÁS PARA O REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Para uma operação satisfatória de um leito fluidizado, o gás deve ser distribuído uniformemente em toda a área transversal do leito.

Geldart (1985) apresenta alguns tipos de distribuidores de gás disponíveis para utilização em equipamentos em escala industrial (Figura A1). Destes, a utilização do distribuidor múltiplo Tuyere, Figura A1.b, é recomendável por sua geometria impedir a passagem das partículas para o tubo condutor de gás. Outra vantagem na utilização deste tipo de distribuidor é o fato de sua dimensão ser fixa em detrimento de outras considerações em seu dimensionamento.

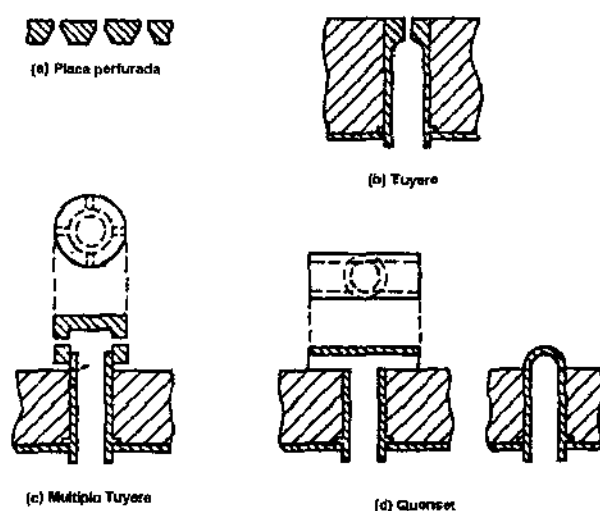


Figura A1 Tipos de distribuidores aplicados a reatores em escala industrial.

Do ponto de vista do projeto para o distribuidor de gás é essencial que a mistura gasosa ao passar através dele sofra uma alta queda de pressão  $\Delta P_d$ . Geldart (1985) relaciona a queda de pressão requerida na placa distribuidora com a queda de pressão no leito através da razão :

$$\frac{\Delta P_d}{\Delta P_b} \cong 0,3 \quad (A.1)$$

Como o valor de  $\Delta P_b$  é fixado pelo peso de sólidos por unidade de área transversal do leito, podendo ser obtido pela Equação (3.19), e considerando a Equação (A.1), pode-se obter o  $\Delta P_d$  requerido. Desta forma pode-se selecionar o número de orifícios na placa distribuidora e sua correspondente área por orifício ( $A_0$ ).

A obtenção do número de orifícios para a placa distribuidora do tipo “múltiplo Tuyere” segue a princípio o mesmo procedimento para o simples Tuyere, Figura A1.b.

Considerando-se que a velocidade da mistura gasosa na caixa distribuidora é igual à velocidade superficial do gás, Geldart (1985) descreve a queda de pressão em cada “Tuyere” como sendo dada por três componentes:

1- Perda de pressão por contração na entrada do tubo condutor do gás de diâmetro 2,2 cm. Sendo a velocidade média do gás no tubo condutor  $U_R$ , a perda de pressão por contração é dada pela seguinte equação.

$$\frac{\rho_{gw}}{2} (U_R^2 - U_W^2) + \rho_{gw} \frac{U_R}{4} = \rho_{gw} \left( \frac{3U_R^2}{4} - \frac{U_W^2}{2} \right) \quad (A.2)$$

O primeiro termo do lado esquerdo resulta da aplicação da equação de Bernoulli, enquanto que o segundo representa a perda da energia mecânica resultante da formação de uma ‘Vena contracta’ na ponta da contração.

2- Perda de pressão devido à fricção na parede do tubo condutor. Na literatura é demonstrado que este componente pode ser desprezado.

3- Perda de pressão na passagem do gás através do orifício de 0,6 cm que é menor que o diâmetro do tubo condutor, podendo ser tratado como um ponto de contração, preferivelmente que um orifício.

Sendo as dimensões do 'Tuyere' e 'Múltiplo Tuyere' fixadas, como mostra a Figura 3.9 temos :

$$\text{Velocidade média na embocadura} = U_R \left( \frac{22}{6} \right)^2 = 13,44 U_R \quad (\text{A.3})$$

$$\text{Razão da área de contração} \left( \frac{6}{22} \right)^2 = 0,0744 \quad (\text{A.4})$$

A razão da área de contração é suficientemente baixa para que a Equação (A.2) possa ser aplicada

$$\text{Perda de pressão no orifício de 6mm} = \rho_{gw} \left[ \frac{3}{4} (13,44 U_R)^2 - \frac{U_R^2}{2} \right] \quad (\text{A.5})$$

Desta forma, obtém-se a queda de pressão total para cada 'Tuyere' em função da velocidade média do gás no tubo condutor  $U_R$ , com a soma dos componentes referidos acima.

Para o distribuidor do tipo 'múltiplo Tuyere', os termos referentes à perda de pressão são os mesmos, acrescentando um termo adicional devido à deflexão do gás na entrada do orifício, o qual se obtém tratando a configuração do distribuidor como um T, o termo extra para queda de pressão é fornecido pela seguinte equação:

$$\text{Perda de pressão pela deflexão do gás} = \rho_{gw} \frac{U_R^2}{2} \quad (\text{A.6})$$

Relacionando a perda de pressão obtidas pelo somatório das equações (A.2) a (A.6) com a obtida pela equação (A.1), obtém-se  $U_R$ . Desta forma, se N orifícios por metro quadrado são requeridos, este pode ser obtido através de equação:

$$N \frac{\pi}{4} (0,022)^2 U_R = U_o \quad (\text{A.7})$$

onde a área associada a um 'múltiplo Tuyere' pode ser dada por :

$$A_o = \frac{1}{4 N} \quad (A.8)$$

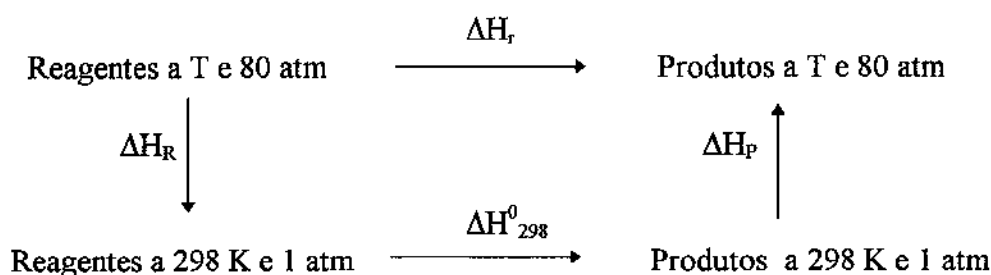
## APÊNDICE B

### ESTIMATIVA DAS PROPRIEDADES FÍSICAS E TERMODINÂMICAS

Nesta seção são apresentadas as correlações encontradas na literatura as quais são utilizadas na estimativa das propriedades físicas e termodinâmicas dos reagentes e produtos .

#### • Entalpia de reação

A variação da entalpia de reação em função da temperatura pode ser calculada por um processo de três etapas:



onde :

$\Delta H_R$  : Variação de entalpia no resfriamento da massa reagente da temperatura desejada T para uma temperatura de referência padrão (298K) .

$\Delta H_{298}^0$  : Variação da entalpia de reação a 298 K .

$\Delta H_P$  : Variação da entalpia no aquecimento dos produtos da reação do estado padrão a 298 K para a temperatura desejada T.

Como a entalpia é uma função de estado :

$$\Delta H_r = \Delta H_R + \Delta H_{298}^0 + \Delta H_P \quad (B.1)$$

$$\Delta H_r = \sum_{i=\text{Reagentes}} \int_T^{298} \alpha_i c_{p_i} dT + \Delta H_{298}^0 + \sum_{i=\text{Produtos}} \int_{298}^T \alpha_i c_{p_i} dT \quad (B.2)$$

$$\Delta H_r = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (B.3)$$

onde :

$$\Delta c_p = \sum_{i=\text{Produtos}} \alpha_i c_{p,i} - \sum_{i=\text{Reagentes}} \alpha_i c_{p,i} \quad (B.4)$$

#### • Fator de Compressibilidade

A mistura gasosa é composta por cinco componentes  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$  e  $H_2O$ , e dois inertes  $CH_4$ ,  $N_2$ , na pressão de operação de 80 atm e temperatura na faixa de 473-543 K. Graaf e colaboradores (1985) realizaram estudos experimentais sobre a correção para a não idealidade da mistura e o equilíbrio químico da reação na produção de metanol, considerando variações na pressão de 10 à 80 atm, e temperaturas de 473 à 543 K. Eles concluíram que uma correção baseada na equação de estado de Redlich-Kwong-Soave oferece bons resultados em relação aos dados experimentais obtidos:

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b)} \quad (B.5)$$

$$v = Z \frac{RT}{P} \quad (B.6)$$

$$A = \frac{a P}{(RT)^2} \quad (B.7)$$

$$B = \frac{b P}{RT} \quad (B.8)$$

ou ,

$$Z^2 - Z^2 + Z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (B.9)$$

e para misturas:

$$a = \left( \sum_{i=1}^n y_i a_i^{0,5} \right)^2 \quad (B.10)$$

onde  $a_i = 0,42747 \frac{R^2 \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}}$

$$b = \sum_{i=1}^n y_i b_i \quad (\text{B.11})$$

onde  $b_i = 0,08664 \frac{R \cdot T_{c_i}}{P_{c_i}}$

$$A = 0,42747 \frac{P}{T^2} \left( \sum y_i \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \right)^2 \quad (\text{B.12})$$

$$B = 0,08664 \frac{P}{T} \sum y_i \frac{T_{c_i}}{P_{c_i}} \quad (\text{B.13})$$

#### • Coeficiente de Fugacidade

Para as equações das taxas de reações (2.4), (2.5) e (2.6) é necessário o cálculo da fugacidade para cada componente envolvido. Da termodinâmica clássica obtém-se a relação desta com a fração molar do mesmo componente e com a pressão total através do seu coeficiente de fugacidade.

$$\varphi_i = \frac{f_i}{y_i P} \quad (\text{B.14})$$

ou

$$f_i = \varphi_i y_i P \quad (\text{B.15})$$

O coeficiente de fugacidade pode ser obtido como função das propriedades volumétricas da mistura gasosa, através da seguinte relação:

$$\ln \varphi_i = \frac{1}{RT} \int_0^P \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{P} \right) dP \quad (\text{B.16})$$

Desta forma, utilizando-se a equação de estado de Redlich-Kwong-Soave para descrever as propriedades volumétricas da mistura de gases, no cálculo do coeficiente de fugacidade de um componente em uma mistura gasosa :

$$\ln \phi_i = \frac{b_i}{b} (Z - 1) - \ln(Z - b) - \frac{A}{B} \left( 2 \frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} - \frac{b_i}{b} \right) \ln \left( 1 + \frac{B}{Z} \right) \quad (\text{B.17})$$

onde :

$$\frac{a_i^{0.5}}{a^{0.5}} = \frac{T_{c_i}/P_{c_i}^{0.5}}{\sum y_i T_{c_i}/P_{c_i}^{0.5}} \quad (\text{B.18})$$

$$\frac{b_i}{b} = \frac{T_{c_i}/P_{c_i}}{\sum y_i T_{c_i}/P_{c_i}} \quad (\text{B.19})$$

- **Massa Molecular da Mistura Gasosa**

$$PM = \sum_{i=1}^n y_i \cdot PM_i \quad (\text{B.20})$$

- **Massa Especifica da Mistura Gasosa.**

$$\rho_g = \frac{P \cdot PM}{Z \cdot R \cdot T} \quad (\text{B.21})$$

onde Z é dado pela equação (B.9)

- **Capacidade Calorífica**

Para uma mistura de n componentes:

$$C_p = \sum_{i=1}^n y_i \cdot C_{p_i} \quad (\text{B.22})$$

$$C_{p_g} = \sum_{j=1}^n \frac{C_{p_j} y_j}{PM_j} \quad (\text{B.23})$$



onde :

$$CP_i = Cp_i^{(1)} + Cp_i^{(2)} T + Cp_i^{(3)} T^2 + Cp_i^{(4)} T^3 \quad (B.24)$$

Os coeficientes  $Cp_i$  para cada composto são dados na Tabela B1 :

#### • Difusividade

A difusividade ordinária de um componente  $i$  na mistura gasosa foi avaliada à partir da Equação (B.25) (Reid e colaboradores, 1988).

$$D_{jm} = \frac{1 - y_j}{\sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n \frac{y_i}{D_{ji}}} \quad (B.25)$$

A difusividade binária foi estimada à partir da equação empírica de Maxwell modificada por Gilliland (Couson e Richardson, 1965)

$$D_{ij} = D_{ji} = 0,04357 \frac{T^{3/2}}{P(V_i^{1/3} + V_j^{1/3})^2} \left[ \frac{1}{PM_i} + \frac{1}{PM_j} \right]^{1/2} \quad (B.26)$$

#### • Viscosidade

Para uma mistura gasosa multicomponente, a viscosidade foi avaliada pela Equação (B.27) derivada da extensão da teoria cinética de Chapam-Enskog no tratamento da determinação da viscosidade de gases puros.

$$\mu = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (B.27)$$

onde :

$$\phi_{ij} = \frac{\left[ 1 + \left( \mu_i / \mu_j \right)^{1/2} \left( PM_i / PM_j \right)^{1/4} \right]^2}{\left[ 8 \left( 1 + PM_i / PM_j \right) \right]^{1/2}} \quad (B.28)$$

$$\phi_{ji} = \frac{\mu_j}{\mu_i} \frac{PM_i}{PM_j} \phi_{ij} \quad (B.29)$$

$$\mu_i = 26,69 \frac{\left( PM_i T \right)^{1/2}}{\sigma_i^2 \Omega_i} \quad (B.30)$$

$$\Omega_D(\text{Lennard \& Jones}) = \frac{A_{LJ}}{T^{B_{LJ}}} + \frac{C_{LJ}}{e^{D_{LJ} T^*}} + \frac{E_{LJ}}{e^{F_{LJ} T^*}} \quad (B.31)$$

para gases polares :

$$\Omega_D(\text{Stocmayre}) = \Omega_D(\text{Lennard \& Jones}) + 0,2 \frac{\delta^2}{T} \quad (B.32)$$

onde :

$$\begin{aligned} A_{LJ} &= 1.16145 & D_{LJ} &= 0.773 \\ B_{LJ} &= 0.14874 & E_{LJ} &= 2.16178 \\ C_{LJ} &= 0.52478 & F_{LJ} &= 2.43787 \end{aligned}$$

### • Condutividade Térmica

Para uma mistura multicomponente gasosa, a condutividade térmica foi estimada pela equação (B.33), de Wassiljewa, corrigida por Mason e Saxena (Reid e colaboradores, 1988).

$$\lambda_g = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_i \phi_{ij}} \quad (B.33)$$

onde  $\phi_i$  é estimada pela Equação (B.28),

A condutividade térmica dos componentes puros foi estimada à partir de uma correlação na forma da equação (B.34) :

$$\lambda_i = A_{CTi} + B_{CTi} T + C_{CTi} T^2 + D_{CTi} T^3 \quad (B.34)$$

TABELA B.1 Constantes das propriedades físicas

i	H2	CO	CO2	CH4	N2	CH3OH	H2O
$PM_i$ (g/gmol)	2,016	28,100	44,010	16,040	28,020	32,042	18,016
$C_P^{(1)}$	6,483	7,373	4,728	4,598	7,440	5,052	7,701
$C_P^{(2)} \times 10^{-3}$	2,215	-0,307	1,754	1,245	-0,324	1,694	4,595
$C_P^{(3)} \times 10^{-6}$	-3,298	6,662	-1,338	2,860	6,400	6,179	2,521
$C_P^{(4)} \times 10^{-9}$	1,826	-3,037	4,097	-2,790	-2,790	-6,811	-0,859
$A_{CTi} \times 10^{-3}$	8,099	0,506	-7,215	-1,869	3,919	-7,797	7,341
$B_{CTi} \times 10^{-5}$	66,980	9,125	8,015	8,727	9,816	4,167	-1,013
$C_{CTi} \times 10^{-7}$	-4,158	-0,352	0,054	1,179	-0,506	1,214	1,801
$D_{CTi} \times 10^{-11}$	15,620	0,819	-1,053	-3,614	1,504	-5,184	-9,100
$T_{ci}$ (K)	33,3	133	304,2	190,7	126,2	513,2	647,2
$P_{Ci}$ (atm)	12,8	34,5	72,4	45,8	33,5	78,5	218,3
$V_{ci}$ (cm <sup>3</sup> /gmol)	65	93	94	99	90	118	56
$Z_{Ci}$	0,304	0,294	0,275	0,290	0,291	0,222	0,230
$\alpha_i$ (°A)	2,827	3,690	3,941	3,758	3,798	3,626	2,641
$\varepsilon/k$	59,7	91,7	195,2	148,6	71,4	481,8	809,1

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BARRETO, G.F., YATES, J.G., ROWE, P.N. The Effect of Pressure on The Flow of Gas in Fluidized Beds of Fine Particles. *Chem. Eng. Sci.*, v.38, p1935-1945 1983.
2. BOWKER, K. Chemisorption and Industrial Catalytic Process. *Vacuum*, v.33, p. 669- 685, 1983.
3. BROADHURST, T.E., BECKER, H.A. Onset of Fluidization in Slugging Beds of Uniform Particles. *AIChE J.*, v.21, p.238-247, 1975.
4. BUKUR, D.B., AMUDSON, N.R. Modelling of Fluidized Bed Reactors-II. *Chem. Eng. Sci.*, v. 30, p. 847-858, 1975.
5. CHAVARIE, C., GRACE, J.R. Performance Analysis of a Fluidized Bed Reactor. I. Visible Flow Behavior. *Ind. Eng. Chem., Fundam.*, v. 14, p. 75-78, 1975.
6. CHITESTER, D.C., KORMOSKY, M., FAN, L., DANKO, J.P. Characteristics of Fluidization at High Pressure. *Chem. Eng. Sci.*, v.39, p.253-261, 1984.
7. COUSON, J.M., RICHARDSON, J.F. *Fluxo de Fluidos Transferência de Calor e Transferência de Massa*. Lisboa: Fundação Caloust Gulbenkian, 1977. 593p.
8. DAVIDSON, J.F., CLIFT, R., HARRISON, D. *Fluidization*. London: Cambridge University Press, 1985. 733p.
9. ERGUN, S. *Chem. Eng. Prog.*, v.48, p.89, 1952. apud FREIRE, J.T., GUBULIN, J.C. *Tópicos Especiais em Sistemas Particulados*. São Carlos: UFSCAR, 1986. 392p.
10. FREIRE, J.T., GUBULIN, J.C. *Tópicos Especiais em Sistemas Particulados*. São Carlos: UFSCAR, 1986. 392p.
11. FRYER, C., POTTER, O.E. Bubble Size Variation in Two-Phase Models of Fluidized Bed Reactors. *Powder Technology.*, v.6, p.317-322. 1972.
12. GELDART, D. *Fluidization Technology*. Great Britain: Wiley, 1986. 450p.
13. GORDON, A.L., AMUDSON, N.R. Modelling of Fluidized Bed Reactor IV. *Chem. Eng. Sci.*, v.31, p.1163-1178, 1976.

14. GRAAF, G.H., SIJTSEMA, P.J.J.M., STAMHUIS, E.J., JOOSTEN, G.E.H. Chemical Equilibria in Methanol Synthesis. *Chem. Eng. Sci.* v.41, P.2883-2889, 1986.
15. JACOB, K.V., WEIMER, A.W. High-Pressure Particulate Expansion and Minimum Bubbling of Fine Carbon Ponders. *AIChE J.*, v.33, p.1698 - 706, 1987.
16. KATO, K., WEN, C.Y. Bubble Assemble Model for Fluidized *Chem. Eng. Sci.* v. 24, p. 1351-1369, 1969.
17. Klier, K. Methanol Synthesis. *Advances in Catalysis.* v.31, p.245-313, 1983.
18. Klier, K., CHATIKAVANIJ, V., HERMAN, R.G., SIMMONS, G.W. Catalytic Synthesis of Methanol from CO/H<sub>2</sub>. *J. Catalysis*, v.74, p.343-360. 1982.
19. KUCZYNSKI, M., BROWNE, W.I., FONTEIN, H.J., WESTERTEP, K.R. Reaction Kinetics for the Synthesis of Methanol from CO and H<sub>2</sub> on a Copper Catalyst *Chem. Eng. Process.*, v.21, p.179-191, 1987.
20. KUNII, D., LEVENSPIEL, O. *Fluidization Engineering*, New York: Wiley, 1977. 534P.
21. MORI, S., WEN, C.Y. Estimation of Bubble Diameter in Gaseous Fluidized Beds. *AIChE J.*, v.21, p.109-115, 1975.
22. NASHAIE, S.E., YATES, J.G. Multiplicity of the Steady State in Fluidized Bed Reactors-1 Stead State Considerations. *Chem. Eng. Sci.*, v.28, p.515-520, 1973.
23. OGINO, Y., TANI, M. *Nippon Kogakukaishi* 1878, 1975. apud TAKAGAWA, M OHSUGI, M. Study on Reaction Rates of Methanol Synthesis from Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Hydrogen. *J. Catal.*, v.107, p.161-172, 1987.
24. ÖZTÜRK, S.S., SHAH, Y.T., DECKER, W.D. Comparison of Gas and Liquid Phase Methanol Synthesis Processes. *Chem. Eng. J.*, v.37, p.172-192, 1988.
25. PEREIRA, J., CHANDRASEKHARAM, K., CALDERBANK, P.H. A Revised Model for Predicting the Performance of a Fluidized-bed Catalytic Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, v.36, p.239-242, 1981.
26. PYLE, D.L., ROSE, P.L. Chemical Reaction in Bubbling Fluidized Beds. *Chem. Eng. Sci.*, v.20, p.25-31, 1964.
27. REID, R.C. PRAUSNITZ, J., SHERWOOD, T.K. The Properties of Gases & Liquids. 4th. edn., New York: McGraw-Hill, 1988, 741P.

28. ROZOVSKII, A.Y., LIN, G.I. LIBERAV, L.G., SLINSKII, E., V. *Kinet Katal.*, v.18, p.691-704, 1977. apud TAKAGAWA, M. OHSUGI, M. Study on Reaction Rates of Methanol Synthesis from Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Hydrogen. *J. Catal.*, v.107, p.161-172, 1987.
29. ROWE, P.N., MAGILLIVARY, H.J., A Preliminary X-ray Study of the Effect of Pressure on Bubbling Gas-Fluidized Bed. *Inst. Energy Symp. Ser.*, v.4, 1980. apud WAGIALLA, K.M. ENLACE, S.S.E.H. Fluidized-bed Reactor for Methanol Synthesis. A Theoretical Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.10, p.2298-2308, 1991.
30. RUKUR, D.B. Multiplicity of Steady States in an Isothermal Fluidized Bed Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, v. 33, p. 1055-1060, 1978.
31. RUKUR, D.B., WITTMANN, V. AMUNDSON, N. R. Analysis of a Model for Nonisothermal Continuous Fluidized Bed Catalytic Reactor. *Chem. Eng. Sci.*, v. 29, p. 1173-1192. 1974.
32. SAXENA, S.C., VOGEL, G.J. The Measurement of Incipient Fluidization Velocities in a Bed of Coarse Dolomite at Elevated Temperature and Pressure. *Chem. Eng.*, v.55, p.184-192, 1977. apud WAGIALLA, K.M. ENLACE, S.S.E.H. Fluidized-bed Reactor for Methanol Synthesis. A Theoretical Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.10, p.2298-2308, 1991.
33. SIT, S.P., GRACE, J.R. Interphase Mass Transfer in Aggregative Fluidized - bed. *Chem. Eng. Sci.*, v.33, p.1115-1122, 1978.
34. SIT, S.P., GRACE, J.R. Effect of Bubble Interaction on Interphase Mass Transfer in Gas Fluidized Beds *Chem. Eng. Sci.*, v.36, p.327-335, 1981.
35. TAKAGAWA, M., OHSUGI, M. Study on Reaction Rates of Methanol Synthesis from Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Hydrogen. *J. Catal.*, v.107, p. 161-172, 1987.
36. TWOOMY, R.D., JOHNSTONE, H.F. *Chem. Engng. Prog.*, v.48, p.220. apud YATES, J.G. *Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes*, London: Butterworths, 1983.
37. VILLA, P., FORZATTI, P., BUZZI-FERRARIS, G. PASQUON, I. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, v.24, p.12, 1985. apud TAKAGAWA, M. OHSUGI, M. Study on Reaction Rates of Methanol Synthesis from Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Hydrogen. *J. Catal.*, v.107, p.161-172, 1987.

38. YANG, W., CHITESTER, D.C., KORNOSKY, R.M., KEAIRNS, D.L.  
Generalized Methodology for Estimating Minimum Fluidization Velocity at  
Elevated Pressure and Temperature. *AIChE J.* v.31, p.1086-1092, 1985.
39. YATES, J.G. *Fundamentals of Fluidized-bed Chemical Processes*, London:  
Butterworths, 1983. 221p.
40. ZENZ, F.A. OTHMER, D.F. *Fluidization and Fluid-Particle System*, New York:  
Reinhold, 1960. apud YATES, J.G. *Fundamentals of Fluidized-bed Chemical  
Processes*, London: Butterworths, 1983.
41. WAGIALLA, K.M., ELNASHAIE, S.S.E.H. Fluidized-bed Reactor for Methanol  
Synthesis. A Theoretical Investigation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.10, p.2298-  
2308, 1991.
42. WAGIALLA, K.M., HELAL, A.M., ELNASHAIE, S.S.E.H. The Use of  
Mathematical and Computer Models to Explore the Applicability of Fluidized  
Bed Technology for Highly Exothermic Catalytic Reactions. I. Oxidative  
Dehydrogenation of Butene *Mathl. Comput. Modelling*, v.15, p.17-31, 1991.
43. WESTERTERP, K.R., KUCZYNSKI, M. A Model for a Countercurrent Gas-  
Solid- Solid Trickle Flow Reactor for Equilibrium Reactions, The Methanol  
Synthesis *Chem. Eng. Sci.*, v.42, p.1871-1885, 1987.